化工百科全书

14

商标——水

shang—shui

化工百科全书

第 14 卷

商标—水

shang—shui



化学工业出版社
·北　京·

（京）新登字039号

图书在版编目（CIP）数据

化工百科全书（第14卷）/《化工百科全书》编辑委员会，化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编. —北京：化学工业出版社，1997
ISBN 7-5025-0851-1

Ⅰ.化… Ⅱ.①化… ②化… Ⅲ.化学工业-百科全书
Ⅳ.TQ-61

中国版本图书馆CIP数据核字（97）第10391号

化工百科全书
第14卷
《化工百科全书》编辑委员会
化学工业出版社《化工百科全书》编辑部 编
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029）
新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
化学工业出版社印刷厂装订
*
开本787×1092毫米 1/16 印张71¾ 彩插1 字数2574千字
1997年7月第1版 1997年7月北京第1次印刷
印 数：1—5200
ISBN 7-5025-0851-1/TQ·496
定 价：123.00元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责调换

编 辑 委 员 会

主　任　陈冠荣

副主任　陈镒远　时　钧　朱亚杰

委　员　（以姓氏汉语拼音为序）

陈冠荣　化学工业部，中国科学院院士

陈镒远　化学工业部，中国科学院院士

陈敏恒　华东理工大学，中国科学院院士

成思危　中国民主建国会中央委员会

戴行义　中国科学院上海有机化学研究所

郭丰文　国家医药管理局科学技术信息研究所

蒋兰荪　前上海市化工局

林文新　化学工业部北京化工研究院

马福康　中国有色金属总公司

闵恩泽　中国石油化工总公司石油化工科学研究院，中国科学院院士，中国工程院院士

申葆诚　中国科学院生态环境研究中心

时　钧　南京化工大学，中国科学院院士

孙亦樑　北京大学

汪家鼎　清华大学，中国科学院院士

王　夔　北京医科大学，中国科学院院士

王梦蛟　化学工业部北京橡胶工业研究设计院

王　震　化学工业部沈阳化工研究院

魏文德　化学工业部北京化工研究院

许志宏　中国科学院化工冶金研究所

印德林　中国国际信托投资公司天津工业发展公司

余国琮　天津大学，中国科学院院士

俞福良　中国轻工总会

袁晴棠　中国石油化工总公司，中国工程院院士

袁　一　大连理工大学
张建侯　天津大学
张建秋　中国石油化工总公司北京燕山石油化工公司研究院
张孝文　国家教育委员会　清华大学
周春晖　浙江大学
朱康福　中国石油化工总公司石油化工规划院
朱亚杰　石油大学（北京），中国科学院院士
朱曾惠　化学工业部中国化工信息中心

特　约　编　审

（以姓氏汉语拼音为序）

白庚辛　化学工业部北京化工研究院
蔡建新　化学工业部中国化工信息中心
陈士元　中国石油化工总公司发展部
陈五平　大连理工大学
戴元法　化学工业部上海化工研究院
傅积赉　化学工业部中国化工信息中心
高　榕　化学工业部沈阳化工研究院
郭寿源　前上海市化工局
贺英侃　化学工业部北京化工研究院
居滋善　化学工业部原化工司
李仁利　北京医科大学
李宗成　化学工业部沈阳化工研究院
李祖彭　北京合成纤维厂
林兆安　山西省化工研究所
吕百龄　化学工业部北京橡胶工业研究设计院
吕允文　清华大学
苏健民　清华大学

汪有明　北京有色金属研究总院
吴东棣　华东理工大学
夏求真　化学工业部化学肥料工业技术开发中心
萧成基　化学工业部北京化工研究院
熊尚彬　化学工业部天津化工研究院
徐昌运　化学工业部晨光化工研究院
许文思　国家医药管理局上海医药工业研究院，中国工程院院士
尹宗伦　中国食品发酵工业研究所
应圣康　华东理工大学
俞俊棠　华东理工大学
张椿年　国家医药管理局上海医药工业研究院
朱启亨　化学工业部化学肥料工业技术开发中心
朱惟雄　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

参 见 条

S

肾上腺皮质激素　见激素
渗氮　见金属表面处理；金属涂层
渗铝　见金属表面处理；金属涂层
渗碳　见金属表面处理；金属涂层
渗析　见膜技术
升压药　见心血管疾病药物
生物降解聚合物　见塑料（可环境降解）
生育酚　见维生素
十二烷酸　见高级脂肪酸
十六烷值　见柴油
石灰氮　见钙化合物
石蜡　见石油炼制
石墨　见碳　3. 石墨
石英　见二氧化硅
石油树脂　见烃类树脂
食品杀菌　见消毒剂和防腐剂
铈和铈化合物　见稀土元素
水玻璃　见硅化合物　1. 无机硅化合物

本 卷 撰 稿 人

（以姓氏汉语拼音为序）

安洪萍　中国农业工程研究院（生物质能）
常民生　湖北省医药工业研究所（兽药）
陈　卫　无锡轻工大学食品学院（食品包装）
陈祥奎　中国食品发酵工业研究所（食品保藏）
程克明　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
邓林林　中央新闻纪录电影制片厂（摄影　3.彩色摄影）
董葆霖　国家工商行政管理局（商标）
樊美公　中国科学院感光化学研究所（生色物质）
樊世忠　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
方　放　中国农村能源研究培训中心（生物质能）
封　俊　中国农业大学（生物质能）
高培基　山东大学微生物研究所（生物质化学品）
高锡永　浙江农业大学食品系（蔬菜和蔬菜制品）
郭　正　中国航天工业总公司北京材料工艺研究所（烧蚀材料）
黄仕华　南京化工大学（水）
焦瑞身　中国科学院上海植物生理研究所（生物技术）
金驾东　中国电影科学技术研究所（摄影　3.彩色摄影）
李昌毅　中国石油化工总公司北京设计院（石油炼制）
李礼尧　无锡轻工大学食品学院（食品包装）
李以欣　国家医药管理局上海医药工业研究院（神经调节剂）
林少雯　上海凯惠食品添加剂有限公司（树胶）
凌关庭　上海市食品工业研究所（食品添加剂；树胶）
刘芙蓉　西安交通大学化学工程系（深冷技术）
刘翔鹗　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
刘雨芬　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
龙荷云　南京化工大学（水）
龙怀祖　中国石油天然气总公司石油规划设计总院（石油）
吕彦杰　化学工业部中国化工信息中心（烧碱）
麻德贤　北京化工大学（数据库技术）
马斐琦　中国石油化工总公司北京设计院（石油炼制）
宁德生　上海市合成树脂研究所（双酚A）
欧万雄　国家工商行政管理局（商标）
邓国荣　中国科学院上海生物化学研究所（生物多聚体）
秦同洛　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
曲音波　山东大学微生物系（生物质化学品）
戎培康　国家建材局技术情报研究所（石棉）
施德铭　中国农村能源研究培训中心（生物质能）

施怀炯　上海市染料研究所（食品、药品及化妆品用着色剂）
苏艾国　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
随松瑞　上海天原化工厂（烧碱）
孙宝岐　武汉工业大学北京研究生部（石膏）
孙　册　中国科学院上海生物化学研究所（生物多聚体）
孙志浩　江苏省微生物研究所（生物技术）
谭廷栋　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
陶文田　武汉大学化学系（砷化合物）
滕名达　上海制笔实业总公司（书写和绘画材料）
汪仁官　北京大学概率统计系（试验设计）
王孟杰　中国农业工程研究院/中国生物质能技术开发中心（生物质能）
王受谦　天津灯塔涂料股份有限公司（生漆）
王文彦　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
王镇浦　南京化工大学（水）
吴正德　上海氯碱化工股份有限公司（烧碱）
谢继玄　中国石油化工总公司石油化工科学研究院（石油焦）
邢梦龙　国家医药管理局上海医药工业研究院（肾上腺素及去甲肾上腺素）
熊承永　四川成都沼气研究所（生物质能）
徐承恩　中国石油化工总公司北京设计院（石油炼制）
徐明华　中国科学院上海生物化学研究所（生物多聚体）
杨英岩　北京有色金属研究总院（砷和砷合金）
姚　成　南京化工大学（水）
姚书典　武汉工业大学北京研究生部（石灰和石灰石）
姚向军　农业部农村能源与环保技术开发中心（生物质能）
姚永福　中国沼气学会（生物质能）
叶惠珍　上海医药工业研究院（食欲抑制剂）
尹宗伦　中国食品发酵工业研究所（食品加工）
于松嘉　公安部第二研究所（摄影　1.综述；摄影　2.黑白摄影）
于新华　中国食品发酵工业研究所（食用纤维）
于遵宏　华东理工大学洁净煤技术研究所（烧嘴技术）
俞俊棠　华东理工大学（生物化学工程）
岳清山　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
张　篪　中国农业大学（食品毒素；食品污染）
张大江　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
张啟先　中国科学院微生物研究所（生物技术）
张如意　北京医科大学药学院（生物碱）
张万选　石油大学（北京）（石油）
赵凤玺　北京电影学院（摄影　4.直接成像彩色摄影）
郑晓东　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
周煜辉　中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院（石油）
朱尚权　中国科学院上海生物化学研究所（生物多聚体）
朱彤霞　中国农业大学（食品毒素；食品污染）

本 卷 审 稿 人

参加本卷审稿工作的除编委和特约编审外，还有：

（以姓氏汉语拼音为序）

方起程	韩家鼎	金驾东	库宝善	欧阳藩
孙万儒	田笠卿	项可风	项思芬	殷　琦
郁永章	张有衡	周玉娟	王栋知	王孟杰

C

测量仪表　见过程检测和控制
茶碱类药　见平喘药
掺混肥料　见复混肥料
超纯物质　见高纯物质
超级合金　见高温合金
超滤　见膜技术
沉降　见液固分离
赤铜矿　见铜
虫胶　见紫胶
除漆剂　见涂料
传热介质　见热交换技术
垂体激素　见激素
纯碱　见碳酸钠
醇醛缩合　见醛；酮
瓷　见陶瓷
磁泡存储器　见外部存储器
磁选　见颗粒技术
粗陶　见陶瓷
促排卵药物　见计划生育药物
醋酯纤维和三醋酯纤维　见纤维素醋酯纤维和三醋酯纤维
催干剂　见金属皂
催泪剂　见化学战剂

D

单糖　见碳水化合物
蛋氨酸　见氨基酸
氮肥　见肥料；铵化合物；尿素；氰胺类化合物
镝　见放射性药物；超导材料
德银　见铜合金
涤纶　见聚酯纤维
芪衍生物　见荧光增白剂
碘化氢　见碘化合物
碘值　见脂肪和脂油；羧酸
电工陶瓷材料　见陶瓷
电化学分析　见分析方法
电泳沉积　见涂装过程
电子探针　见分析方法
电子自旋共振谱　见分析方法
淀粉酶　见酶　2. 工业酶
淀粉酶制剂　见酶　2. 工业酶
丁苯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
丁二酸　见二元羧酸
丁基橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
丁腈橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
丁酸　见羧酸
丁烷　见烃
铥　见稀土元素
氪　见氦系气体
毒杀芬　见杀虫剂
毒重石　见钡和钡化合物
独居石　见稀土元素；钍和钍化合物
短杆菌酪酰　见抗生素
对氨基苯磺酸　见磺化与硫酸盐化；苯胺及其衍生物
对苯二甲酸　见苯二甲酸及其他苯多羧酸
多粘菌素　见抗生素
多糖　见碳水化合物

E

锇　见铂族金属
蒽　见稠环芳烃
蒽醌染料　见蒽醌及其衍生物；还原染料；分散染料；酸性染料
儿茶酚　见苯二酚
二苯甲酮　见酮
二苯甲烷及三苯甲烷　见染料及染料中间体；阳离子染料及碱性染料
二苯醚　见醚
二芳基胺　见联苯胺和其他联苯系二胺
二甘醇　见乙二醇及缩乙二醇
二甲基甲酰胺　见甲酸及其衍生物；脂肪族酰胺
二氯甲苯　见氯代烃
二糖　见碳水化合物
二性霉素　见抗生素
二氧化硫　见硫化合物
二乙醇胺　见烷醇胺

F

发生炉煤气　见煤的气化
阀门　见管道系统及长输管道

钒钾铀矿 见铀和铀化合物
反应器 见化学反应工程
方铅矿 见铅
芳胺 见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；联苯胺和其他联苯系二胺；萘衍生物
钫 见放射性（天然放射性）
防火与灭火 见工厂安全；阻燃剂
防老剂 见光稳定剂；聚合用助剂；抗氧剂和抗臭氧剂；热稳定剂；橡胶配合剂
防衰老药 见记忆增强剂和防衰老药
仿制食品 见非常规食品
放射化学分析 见分析方法
放射免疫测定 见放射性药物
废热回收 见能源
沸石 见分子筛
费-托合成 见合成气化学
吩嗪 见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性染料；硫化染料
吩噻嗪 见酸性染料；精神病治疗药物
酚醚 见醚
粉末涂料 见涂料
氟硅酸镁 见氟化合物 1.无机氟化合物
氟化氢 见氟化合物 1.无机氟化合物
氟聚合物 见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
氟塑料 见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
浮选 见颗粒技术
复合肥料 见复混肥料
富马酸 见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
富营养化 见环境污染

G

钙镁磷肥 见磷酸、磷酸盐和磷肥
干冰 见二氧化碳
甘露糖醇 见多元醇
甘露糖醇六硝酸酯 见炸药
甘油酯 见干性油；脂肪和脂油
感光材料 见摄影
刚玉 见磨料；铝化合物 1.无机铝化合物
钢渣磷肥 见磷酸、磷酸盐和磷肥
高碘酸和高碘酸盐 见碘化合物
高锰酸钾 见锰化合物
高温电池 见电池
工程食品 见非常规食品
工业炉 见燃烧炉；废物焚烧
功能流体 见液压流体
汞合金 见汞
汞齐 见汞
汞齐法 见汞；金和金化合物
共混 见混合；聚合物共混物
共聚物 见聚合物
古马隆-茚树脂 见烃类树脂
谷氨酸 见氨基酸
谷氨酸一钠 见氨基酸
固体废弃物污染及防治 见污染防治
寡糖 见碳水化合物
冠醚 见螯合剂；醚
光电化学 见太阳能
光电化学电池 见太阳能
光卤石 见钾化合物
光敏材料 见敏感材料
光能转换 见太阳能
光声光谱法 见分析方法
光致变色现象 见生色物质
硅树脂 见聚硅氧烷
硅酸盐 见硅化合物 1.无机硅化合物
硅烷 见硅化合物 2.有机硅化合物
硅烷醇 见硅化合物 2.有机硅化合物
硅线石 见耐火材料
硅橡胶 见聚硅氧烷
硅油 见聚硅氧烷
硅砖 见耐火材料
癸酸 见羧酸
过硫酸盐 见无机过氧化物和过氧化合物
过滤 见气固分离；液固分离

过敏介质阻释药　见平喘药
过氧化苯甲酰　见有机过氧化物和过氧化合物
过氧化乙酰　见有机过氧化物和过氧化合物

H

焊条与焊剂　见焊接
航空煤油　见喷气燃料
核磁共振　见分析方法
核反应堆　见核能技术
核黄素　见维生素
褐煤　见煤
红丹　见铅化合物
红霉素　见抗生素
红外光谱　见分析方法
红外检测器　见光电检测材料和器件；红外技术
胡椒醛　见醛
琥珀　见天然树脂
化工陶瓷　见陶瓷
化工文献　见信息及检索系统；专利
化工原理　见单元操作；化学工程
化工自动化　见过程检测和控制
化学气相沉积　见气相沉积技术
化学清洗　见金属表面处理
环丁砜　见砜和环丁砜
环己烷　见烃
环境工程　见大气污染与防治；水污染及防治；污染防治
环境质量标准　见环境管理
环氧化物　见环氧丙烷；环氧乙烷
环氧聚合物　见聚醚；橡胶　2.合成橡胶
缓释药物　见控释给药系统
缓效肥料　见肥料
换热器　见热交换技术
黄麻　见麻
黄蓍酸　见萘衍生物
黄铜　见铜合金
黄原胶　见树胶；微生物多糖
磺胺类药　见合成抗菌药物
磺化　见磺化与硫酸盐化
磺烷基化　见磺化与硫酸盐化
混凝土　见水泥
活性染料　见反应染料
活性污泥　见水污染及防治；污染防治
火焰光度法　见分析方法
火焰喷射器　见化学战剂
钬　见稀土元素

J

己酸　见羧酸
己烷　见烃
季戊四醇　见多元醇
加氢精制　见石油炼制
加氢裂化　见石油炼制
甲胺　见胺
甲胺磷　见杀虫剂
甲苯二胺　见苯二胺和甲苯二胺
甲酚　见烷基酚
甲酚啶　见烷基酚
甲基对硫磷　见杀虫剂
甲基乙炔　见乙炔衍生物
甲基异丁基酮　见酮
甲硫氨酸　见氨基酸
甲烷　见烃
甲酰胺　见脂肪族酰胺
钾肥　见肥料；钾化合物
减湿　见增湿和减湿
碱性染料　见阳离子染料及碱性染料
间氨基苯磺酸　见苯胺及其衍生物
降胆固醇药物　见心血管疾病药物
降糖药　见糖尿病药物
降血脂药物　见心血管疾病药物
酱油　见调味料
胶带　见橡胶制品
胶管　见橡胶制品
胶合板　见木基复合材料
胶乳加工　见橡胶制品——乳胶制品
焦棓酚　见烷基酚
焦炉气　见煤的焦化
焦炭　见煤的焦化
蕉麻纤维　见纤维　1.天然纤维
搅拌　见混合
解热消炎剂　见镇痛、退热、消炎剂

金刚石　见碳　2.金刚石
金刚烷　见烃
金属π络合物　见有机金属化合物
金属茂　见有机金属化合物
金属切削　见金属加工
金属热处理　见金属加工
金属陶瓷　见复合材料　2.非纤维增强复合材料
锦纶　见聚酰胺纤维
浸取　见萃取　1.固-液萃取
菁染料　见增感染料
腈纶　见丙烯腈系纤维
精馏　见蒸馏
精神兴奋剂　见兴奋剂
精神药物　见精神病治疗药物
精细陶瓷　见陶瓷
酒精　见乙醇
酒石酸　见羟基羧酸及其衍生物
聚苯硫醚　见含硫聚合物
聚苯醚　见聚醚
聚苯乙烯　见苯乙烯系塑料
聚丙烯　见聚烯烃
聚丙烯腈　见苯乙烯系塑料；丙烯腈系纤维
聚丙烯纤维　见聚烯烃纤维
聚丁二烯橡胶　见橡胶　2.合成橡胶
聚对苯二甲酸丁二酯　见聚酯　1.饱和聚酯
聚对苯二甲酸乙二酯　见聚酯　1.饱和聚酯
聚砜树脂　见含硫聚合物
聚环氧丙烷　见聚醚
聚降冰片烯　见聚双环庚烯及相关聚合物
聚硫橡胶　见橡胶　2.合成橡胶
聚醚橡胶　见橡胶　2.合成橡胶
聚乙烯　见聚烯烃
军用毒气　见化学战剂
军用化学品　见化学战剂

K

咖啡因　见兴奋剂
卡介苗　见免疫药物
康铜　见镍和镍合金
抗癌药　见抗肿瘤药
抗胆碱能药　见平喘药
抗动脉粥样硬化药物　见心血管疾病药物
抗高血压药物　见心血管疾病药物
抗坏血酸　见维生素
抗焦虑药　见精神病治疗药物
抗精神分裂症药　见精神病治疗药物
抗丝虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗绦虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗心绞痛药物　见心血管疾病药物
抗心率失常药　见心血管疾病药物
抗休克药　见心血管疾病药物
抗血栓药物　见心血管疾病药物
抗忧郁药　见精神病治疗药物；兴奋剂
钪　见稀土元素
苛性钠　见烧碱
颗粒分离　见颗粒技术；矿物分选
氪　见氦系气体
矿棉　见耐火纤维
奎宁　见生物碱

L

拉曼光谱测定法　见分析方法
镧　见稀土元素
铹　见锕系元素和锕系后元素
铑　见铂族金属
雷酸盐　见炸药
镭　见放射性（天然放射性）
类酯　见天然药物；脂肪和脂油；植物油
离合器材片　见摩阻材料
离心分离　见液固分离
利福平　见抗生素
联甲苯胺　见联苯胺和其他联苯系二胺
炼焦　见煤的焦化
链霉素　见抗生素
钌　见铂族金属
裂化　见石油炼制
邻氨基苯甲酸　见苯甲酸

磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷光体　见发光材料；电池；光电检测材料和器件
磷矿　见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷酸铵类肥料　见复混肥料；铵化合物；磷酸、磷酸盐和磷肥
硫化汞　见颜料　1.无机颜料
硫化氢　见硫化合物
硫氰酸盐　见硫化合物
硫酸铵　见肥料；铵化合物
硫酸钾　见钾化合物
硫铁矿　见铁；硫；硫酸和三氧化硫
镥　见稀土元素
氯代酸　见醋酸及其衍生物
氯丁橡胶　见橡胶　2.合成橡胶
氯化铵　见肥料；铵化合物
氯化钾　见钾化合物
氯化钠　见钠化合物
氯磺化聚乙烯橡胶　见橡胶　2.合成橡胶
氯霉素　见抗生素
轮胎　见橡胶制品
络合剂　见螯合剂

M

麻黄碱　见平喘药
马来酸　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
马氏体　见金属表面处理；钢
吗啡　见镇痛、退热、消炎剂
吗啉　见胺
龙牛儿醇　见萜和萜类化合物
煤气　见煤的焦化；煤的气化
铌　见钢系元素和锕系后元素
钔　见锕系元素和锕系后元素
萘　见多甲基苯
蜜胺　见氰胺类化合物
蜜胺树脂　见氨基树脂与塑料
灭螺药　见寄生虫感染化疗药物
木浆　见纸浆

N

镎　见锕系元素和锕系后元素
氖　见氦系气体
耐火泥　见耐火材料
耐火砖　见耐火材料
萘胺　见萘衍生物
萘啶酸及其他喹诺酮羧酸类　见合成抗菌药物
萘酚　见萘衍生物
萘羧酸　见萘衍生物
萘烷　见萘
β-内酰胺酶抑制剂　见抗生素
β-内酰胺类抗生素　见抗生素
尼龙　见聚酰胺纤维
拟交感神经药　见兴奋剂
粘胶　见再生纤维素纤维
尿囊素　见尿酸
脲醛树脂　见氨基树脂与塑料
柠檬醛　见香精和香料；萜和萜类化合物
钕　见稀土元素
锘　见锕系元素和锕系后元素

O

偶氮染料　见染料及染料中间体；酸性染料；直接染料

P

哌啶　见吡啶及其衍生物
哌嗪　见胺
硼酐　见硼化合物　1.无机硼化合物
硼砂　见硼化合物　1.无机硼化合物
硼烷　见硼化合物　2.有机硼化合物
膨润土　见陶土和瓷土
皮革染料　见染料的应用和评价
漂白剂　见漂白
钋　见放射性（天然放射性）
钷　见稀土元素
脯氨酸　见氨基酸
镁　见锕系元素和锕系后元素
普通过磷酸钙　见磷酸、磷酸盐和磷肥
镨　见稀土元素

Q

齐格勒-纳塔催化剂　见催化和催化剂；聚烯烃
起爆药　见炸药
气溶胶　见分散和分散体系
气相色谱　见分析方法
汽车尾气净化　见大气污染与防治
汽液平衡　见相平衡
铅白　见颜料　1.无机颜料
铅中毒和防治　见铅化合物
嵌缝密封料　见密封胶
强心药　见心血管疾病药物
羟胺　见烷醇胺
亲和色谱　见分析方法
青霉素　见抗生素
氢甲酰化　见羰基合成
氢醌　见苯二酚
氢溴酸　见溴化合物
氢氧化钠　见烧碱
清漆　见涂料　1.综述
氰亚铁酸盐　见铁化合物
球蛋白　见血液　2.血液分离
驱避剂　见杀虫剂
去甲肾上腺素　见神经调节剂
炔醇　见醇
炔属二醇　见醇

R

燃料电池　见电池
热分析　见分析方法
热塑性弹性体　见橡胶　2.合成橡胶
热污染　见环境污染
人造宝石　见人工晶体
人造丝　见再生纤维素纤维
人造血管　见人工器官与体内植入器件
壬二酸　见二元羧酸
容量分析　见分析方法
容器　见包装器材；压力容器
溶剂抽提　见萃取　2.液-液萃取；石油炼制
乳化和乳化剂　见乳状液
乳腈　见氰醇
乳酸　见羟基羧酸及其衍生物

S

三苯甲烷染料　见阳离子染料及碱性染料
三嗪烷　见甲醛
1,3,5-三甲苯　见多甲基苯
三聚氰胺　见氰胺类化合物
三聚氰酸　见氰尿酸和异氰尿酸
三聚乙醛　见乙醛
三氯甲苯　见氯代烃
三羟甲基丙烷　见多元醇
三羟甲基乙烷　见多元醇
三乙醇胺　见烷醇胺
扫描电子显微镜　见分析方法
色氨酸　见氨基酸
杀螟松　见杀虫剂
晒蓝图　见印刷方法
山梨醇　见醇

凡　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平—、阳平／、上声∨、去声＼）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、乛（折，包括亅、㇆、乚、㇀等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其他称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其他条目内容并需其他条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1 (CI 53050) [1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其他专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾［可萨］	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍［它］	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太［拉］	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉［咖］	10^{9}	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^{6}	n	纳［诺］	10^{-9}
k	千	10^{3}	p	皮［可］	10^{-12}
h	百	10^{2}	f	飞［母托］	10^{-15}
da	十	10^{1}	a	阿［托］	10^{-18}

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4 m	
英尺	ft	0.304 8 m	12 in
英里	mile	1 609.344 m	1.609 km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6} m	10^{-3} in
埃	Å	10^{-10} m	0.1 nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}$ m^2	
平方英尺	ft^2	0.092 903 m^2	144 in^2
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}$ m^2	2.590 km^2
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}$ m^3	
立方英尺	ft^3	0.028 316 8 m^3	1 728 in^3
英加仑	UK gal	4.546 09 dm^3	
美加仑	US gal	3.785 41 dm^3	
石油桶	bbl	158.987 dm^3	42 US gal
温度			
华氏度	F	x F$=\frac{5}{9}(x-32)$ ℃	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37 kg	
短吨		907.185 kg	2 000 lb
长吨		1 016.05 kg	2 240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1 g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5} N	1 g·cm/s^2

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
千克力	kgf，kp	9.806 65 N	
磅达	pdl	0.138 255 N	1 lb·ft/s²
磅力	lbf	4.448 22 N	32.174 0 pdl
压力、应力			
达因每平方厘米	dyn/cm²	0.1 Pa	
巴	bar	10^5 Pa	10^6 dyn/cm²
千克力每平方厘米	kgf/cm²，kp/cm²	98.066 5 kPa	又称工程大气压 at
磅力每平方英寸	lbf/in² (psi)	6 894.76 Pa	144 lbf/ft²
工程大气压	at	98 066.5 Pa	1 kgf/cm²，1 kp/cm²
标准大气压	atm	101 325 Pa	760 mmHg
毫米汞柱	mmHg	133.322 Pa	1 Torr（在0℃）
毫米水柱	mmH_2O	9.806 65 Pa	1 kgf/m²，1 kp/m²
托	Torr	133.322 Pa	
表面张力			
达因每厘米	dyn/cm	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
尔格每平方厘米	erg/cm²	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
动力粘度			
泊	P	10^{-1} Pa·s	
厘泊	cP	10^{-3} Pa·s	1 mPa·s
运动粘度			
斯托克斯	St	10^{-4} m²/s	1 cm²/s
厘斯	cSt	10^{-6} m²/s	1 mm²/s
功、能、热			
尔格	erg	10^{-7} J	1 dyn·cm
千克力米	kgf·m，kp·m	9.806 65 J	
国际蒸汽表卡	cal，cal_{IT}	4.186 8 J	
热化学卡	cal_{th}	4.184 0 J	
英热单位	Btu，Btu_{IT}	1 055.06 J	
热化学英热单位	Btu_{th}	1 054.35 J	
功率			
尔格每秒	erg/s	10^{-7} W	1 dyn·cm/s
千克力米每秒	kgf·m/s	9.806 65 W	
英马力	hp	745.700 W	
千卡每小时	kcal/h	1.163 W	
米制马力		735.499 W	75 kgf·m/s
电工马力		746 W	
其他			
伦琴 (röntgen)	R	2.58×10^{-4} C/kg	照射量
拉德 (rad)	rad，rd	10 mGy	吸收剂量
雷姆 (rem)	rem	10 mSv	剂量当量
居里 (curie)	Ci	37 GBq	放射性活度
德拜 (debye)	D	$3.335\ 64\times10^{-30}$ C·m	电偶极矩
麦克斯韦 (maxwell)	Mx	10^{-8} Wb	磁通量

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
高斯 (gauss)	G, Gs	10^{-4} T	磁通密度
奥斯特 (oersted)	Oe	79.577 5 A/m	磁场强度
吉伯 (gilbert)	Gb	0.795 775 A	磁通势
尼特 (nit)	nt	1 cd/m^2	光亮度
辐透 (phot)	ph	10^4 lx	光照度

常见缩略语

ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS	American Chemical Society 美国化学学会
Alk	alkyl 烷基
ANSI	American National Standard Institute 美国国家标准学会
APHA	American Public Health Association 美国公共卫生协会
aq	aqueous 水溶液
Ar	aryl 芳基
ASTM	American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会
Bé	Baume 波美度
BOD	biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量
BS	British Standard 英国标准
Bu	butyl 丁基
CA	Chemical Abstracts 化学文摘
CI	Colour Index 染料索引
cis-	顺 (式)
COD	chemical oxygen demand 化学需氧量
d-	dextro-; dextrorotatory 右旋 (的)
DIN	Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany) 德国工业标准 (联邦德国)
dl-; DL-	racemic 外消旋的
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸
EPR	electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振
ESR	electron-spin resonance 电子自旋共振
Et	ethyl 乙基
FAO	Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织
FDA	Food and Drug Administration 食品和药物管理局 (美国)
GLC	gas-liquid chromatography 气-液色谱
GPC	gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱
i-	iso- 异
ICT	International Critical Table 国际标准数据表
IR	infrared spectroscopy 红外 (线) 光谱
ISO	International Organization for Standardization 国际标准化组织
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹与应用化学联合会

JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass spectrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
sym-	symmetric(al) 对称的，均
t-, *tert*-	tertiary 叔
TLG	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China[①]	中国
CS	Czechoslovakia	前捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	前德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)[②]	前德意志联邦共和国（以及1949年前的德国）
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office[②]	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan[③]	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands[②]	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	前苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（申请）；DE（专利），DE-OS（公开），DE AS（展出）；NL（专利），NL A（申请）。

③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。

目　　录

主 词 条

S

商标 …… 1
烧碱 …… 15
烧蚀材料 …… 25
烧嘴技术 …… 39
摄影　1. 综述 …… 65
摄影　2. 黑白摄影 …… 79
摄影　3. 彩色摄影 …… 93
摄影　4. 直接成像彩色摄影 …… 129
砷和砷合金 …… 141
砷化合物 …… 153
深冷技术 …… 189
神经调节剂 …… 231
肾上腺素及去甲肾上腺素 …… 259
生漆 …… 269
生色物质 …… 283
生物多聚体 …… 299
生物化学工程 …… 323
生物技术 …… 369
生物碱 …… 423
生物质化学品 …… 509
生物质能 …… 517
石膏 …… 563
石灰和石灰石 …… 575
石棉 …… 599
石油 …… 621
石油焦 …… 665
石油炼制 …… 671
食品包装 …… 763
食品保藏 …… 781
食品毒素 …… 795
食品加工 …… 811
食品添加剂 …… 825
食品污染 …… 913
食品、药品及化妆品用着色剂 …… 929
食用纤维 …… 951
食欲抑制剂 …… 959
试验设计 …… 979
兽药 …… 985
书写和绘画材料 …… 1009
蔬菜和蔬菜制品 …… 1021
树胶 …… 1031
数据库技术 …… 1055
双酚 A …… 1065
水 …… 1087

1～13卷总目录

主 词 条

第 1 卷

A

钢系元素和锕系后元素 …… 1
安眠药、镇静药 …… 23
氨基苯酚 …… 35
氨基磺酸和氨基磺酸盐 …… 45
氨基树脂与塑料 …… 57
氨基酸 …… 73
铵化合物 …… 105
胺 …… 121
胺化 …… 147
螯合剂 …… 171

B

版权 …… 187
半导体 …… 193
包装器材 …… 263
钡和钡化合物 …… 273
焙烤食品 …… 293
苯 …… 305
苯胺及其衍生物 …… 327
苯二胺和甲苯二胺 …… 339
苯二酚 …… 351
苯二甲酸及其他苯多羧酸 …… 369
苯二甲酸酯 …… 417
苯酚 …… 435
苯甲醇和β-苯乙醇 …… 447
苯甲醛 …… 457
苯甲酸 …… 467
苯乙烯及其衍生物 …… 479
苯乙烯系塑料 …… 497
泵 …… 547
吡啶及其衍生物 …… 577
吡咯及其衍生物 …… 599
吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮 …… 613
铋和铋合金 …… 625
铋化合物 …… 633
蓖麻油 …… 649
表面分析 …… 659
表面活性剂和洗涤剂 …… 687
丙醇 …… 733
丙二酸及其衍生物 …… 745
丙醛 …… 761
丙酸 …… 767
丙酮 …… 775
丙烯 …… 787
丙烯腈 …… 805
丙烯腈系纤维 …… 821
丙烯醛及其衍生物 …… 843
丙烯酸及其衍生物 …… 857
丙烯酸系聚合物 …… 871
丙烯酰胺 …… 889
丙烯酰胺聚合物 …… 895

第 2 卷

玻璃 …… 1
玻璃层压材料 …… 45
玻璃态金属 …… 51
铂族金属 …… 65
铂族金属化合物 …… 83
薄膜沉积技术 …… 105

钚和钚化合物 …… 129

C

材料可靠性 …… 147
蚕丝 …… 183
草酸 …… 193
层压和增强塑料 …… 213
茶 …… 225
柴油 …… 247
产品标准化 …… 257
产品责任 …… 277
厂址选择 …… 287
超导材料 …… 295
超临界流体 …… 325
超声 …… 341
超细粉末 …… 361
称重和配料 …… 373
重氮化合物 …… 393
稠环芳烃 …… 405
臭氧 …… 421
除草剂 …… 439
传递过程 …… 521
醇 …… 535
醇燃料 …… 559
醇酸树脂 …… 585
磁带 …… 599
磁盘 …… 611
磁性材料 1.综论 …… 627
磁性材料 2.薄膜磁性材料 …… 637
磁性材料 3.非晶态磁性材料 …… 651
磁性材料 4.块状磁性材料 …… 661
醋 …… 693
醋酐 …… 701
醋酸及其衍生物 …… 713
醋酸乙烯 …… 747
催化和催化剂 …… 761
萃取 1.固-液萃取 …… 793
萃取 2.液-液萃取 …… 807

D

大气污染与防治 …… 833
单元操作 …… 869
胆碱 …… 877
胆碱酯酶抑制剂 …… 883
蛋白质 …… 889
蛋和蛋制品 …… 929
氮 …… 941
氮化物 …… 951

第 3 卷

刀具材料 …… 1
氘和氚 …… 19
导电聚合物 …… 41
等离子体技术 …… 71
地热能 …… 83
碲和碲化合物 …… 101
碘 …… 113
碘化合物 …… 119
电池 …… 133
电镀 …… 237
电发光材料及器件 …… 271
电化学生产过程 …… 295
电解机械加工 …… 345
电绝缘 …… 355
电连接器 …… 393
电炉 …… 407
电渗析 …… 429
电石 …… 439
电线电缆被覆层 …… 447
电子化工材料 …… 465
电子陶瓷材料 …… 515
淀粉和淀粉制品 …… 527
丁醇 …… 543
丁二醇类 …… 555
丁二烯 …… 573
γ-丁内酯 …… 591
丁醛 …… 599
丁烯 …… 621
丁烯醛 …… 647
丁烯酸 …… 657

豆和豆制品 …… 665
毒理学 …… 699
多甲基苯 …… 729
多肽 …… 741
多元醇 …… 759
多元酚 …… 779
多组分纤维 …… 789

E

噁唑类化合物 …… 805
蒽醌及其衍生物 …… 825
二甲苯和乙苯 …… 881
二甲苯聚合物 …… 901
二聚酸 …… 911
二硫化碳 …… 921
二醛 …… 933
二氧化硅 …… 941
二氧化碳 …… 1009
二元醇 …… 1021
二元羧酸 …… 1037

F

发电 …… 1069

第 4 卷

发光材料 …… 1
发酵 …… 41
法化学 …… 61
钒和钒合金 …… 73
钒化合物 …… 81
反渗透 …… 93
反应染料 …… 111
芳烃馏分加工 …… 135
芳香族聚酰胺纤维 …… 151
防冻液和除冰液 …… 195
防水剂和抗油/水剂 …… 207
仿革材料 …… 221
纺织品 …… 235
放射防护剂 …… 273
放射性（天然放射性） …… 287
放射性示踪物 …… 305
放射性药物 …… 313
非常规食品 …… 319
非织造布 …… 345
肥料 …… 383
肥皂 …… 447
废物焚烧 …… 463
分散和分散体系 …… 481
分散剂 …… 493
分散染料 …… 511
分析方法 …… 561
分子筛 …… 803
酚醛树脂 …… 845
酚醛纤维 …… 861
粉末冶金 …… 871
粉碎 …… 901
砜和环丁砜 …… 935
缝合线 …… 945
呋喃及其衍生物 …… 955
弗里德尔-克拉夫茨反应 …… 981
氟 …… 1013

第 5 卷

氟化合物 1. 无机氟化合物 …… 1
氟化合物 2. 有机氟化合物 …… 91
辐射交联 …… 181
腐蚀和防腐蚀 …… 195
复合材料 1. 纤维增强复合材料 …… 219
复合材料 2. 非纤维增强复合材料 …… 245
复混肥料 …… 261
复印 …… 289

G

钙和钙合金 …… 329
钙化合物 …… 339

干扰素 …… 355
干洗和湿洗 …… 381
干性油 …… 391
干燥 …… 405
干燥剂 …… 435
甘油 …… 457
感光性高分子 …… 471
钢 …… 511
高纯物质 …… 591
高级烯烃 …… 603
高级脂肪醇 …… 623
高级脂肪酸 …… 643
高温合金 …… 675
高温结构陶瓷 …… 715
高压技术 …… 735
锆和锆合金 …… 763
锆化合物 …… 777
格利雅反应 …… 789
隔热 …… 807
镉和镉合金 …… 815
镉化合物 …… 825
铬和铬合金 …… 849
铬化合物 …… 857
工厂安全 …… 881
工厂布置 …… 897
工程塑料 …… 911
工业防霉剂 …… 929
工业溶剂 …… 959

第 6 卷

功能性色素 …… 1
汞 …… 67
汞化合物 …… 77
钴和钴合金 …… 93
钴化合物 …… 103
固氮 …… 113
胍和胍基化合物 …… 127
管道系统及长输管道 …… 145
光导纤维及其制品 …… 187
光电检测材料和器件 …… 207
光化学技术 …… 235
光盘 …… 249
光气和双光气 …… 265
光稳定剂 …… 279
光学活性药物 …… 301
硅 …… 323
硅化合物 1.无机硅化合物 …… 345
硅化合物 2.有机硅化合物 …… 363
硅藻土 …… 417
过程成分分析和物性检测 …… 427
过程检测和控制 …… 455
过程节能 …… 483
过程控制系统 …… 535
过程控制仪表 …… 567
过程模拟与设计 …… 605
过程热力学分析 …… 619
过程研究和开发 …… 631
过氧化氢 …… 641

H

铪和铪化合物 …… 661
海水淡化 …… 671
海洋原料 …… 691
氦系气体 …… 707
氦系元素化合物 …… 731
含硫聚合物 …… 741
焊接 …… 793
合成氨 …… 819
合成浆 …… 913
合成抗菌药物 …… 927
合成毛皮 …… 973
合成气化学 …… 981

第 7 卷

核能技术 …… 1
痕量与残留物分析 …… 49

红外技术 …… 77
滑石 …… 103
化工单元控制 …… 109
化工基础数据 …… 173
化工计算 …… 217
化工热力学 …… 229
化工系统工程 …… 249
化学镀 …… 265
化学发光 …… 281
化学反应工程 …… 303
化学工程 …… 333
化学灌浆材料 …… 345
化学战剂 …… 353
化妆品 …… 373
还原染料 …… 393
环己醇和环己酮 …… 413
环境管理 …… 431
环境监测和分析 …… 447
环境污染 …… 475
环烷酸 …… 491
环戊二烯和双环戊二烯 …… 493
环辛二烯和环十二碳三烯 …… 503
环氧丙烷 …… 513
环氧化 …… 535
环氧氯丙烷 …… 551
环氧树脂 …… 567
环氧乙烷 …… 595
缓蚀剂 …… 615
黄原酸盐 …… 637
磺化与硫酸盐化 …… 645
磺酸 …… 671
混合 …… 681
火柴 …… 707

J

基因工程 …… 713
激素 …… 757
集成电路 …… 821
己二酸 …… 853
己内酰胺 …… 877
计划技术 …… 895
计划生育药物 …… 907
计算机辅助管理 …… 941
计算机辅助设计 …… 953
计算机技术 …… 973

第 8 卷

计算机控制系统 …… 1
计算机软件 …… 19
记忆增强剂和防衰老药 …… 37
技术服务 …… 45
技术经济评价 …… 51
技术预测 …… 63
季铵化合物 …… 69
寄生虫感染化疗药物 …… 83
加氢和脱氢 …… 111
镓和镓化合物 …… 121
甲苯 …… 135
甲醇 …… 153
甲基丙烯酸及其衍生物 …… 171
甲基丙烯酸系聚合物 …… 191
甲基叔丁基醚 …… 213
甲醛 …… 223
甲酸及其衍生物 …… 251
甲乙酮 …… 271
甲状腺和抗甲状腺制剂 …… 283
钾 …… 297
钾化合物 …… 303
建筑防水材料 …… 327
交联剂和固化剂 …… 353
胶 …… 385
胶粘剂 …… 391
胶乳 …… 417
胶乳配合 …… 451
胶体 …… 483
焦油砂 …… 495
酵母 …… 507
结晶 …… 531
金和金化合物 …… 561

金属表面处理 …… 581
金属基层压板材料 …… 611
金属加工 …… 623
金属涂层 …… 647
金属纤维 …… 679
金属阳极 …… 695
金属有机聚合物 …… 703
金属皂 …… 727
腈 …… 737
精神病治疗药物 …… 781
精细化学品 …… 817
肼及其衍生物 …… 839
静电复印 …… 861
聚氨酯 …… 897
聚醋酸乙烯 …… 921
聚电解质 …… 931
聚硅氧烷 …… 943

第 9 卷

聚合机理和方法 …… 1
聚合物 …… 23
聚合物测试 …… 55
聚合物共混物 …… 71
聚合用助剂 …… 95
聚甲醛树脂 …… 105
聚氯乙烯 …… 117
聚醚 …… 145
聚双环庚烯及相关聚合物 …… 199
聚四氟乙烯和其他含氟聚合物 …… 213
聚碳酸酯 …… 283
聚烯烃 …… 309
聚烯烃纤维 …… 393
聚酰胺 …… 407
聚酰胺纤维 …… 455
聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物 …… 475
聚乙烯醇 …… 517
聚乙烯醇缩醛 …… 529
聚乙烯醇纤维 …… 545
聚酯 1.饱和聚酯 …… 561
聚酯 2.不饱和聚酯 …… 571
聚酯纤维 …… 585
决策技术 …… 597

K

咖啡 …… 611
抗病毒药物 …… 623
抗癫痫药 …… 655
抗静电剂 …… 667
抗生素 …… 691
抗氧剂和抗臭氧剂 …… 835
抗原虫药物 …… 865
抗真菌药和抗立克次氏体药 …… 893
抗肿瘤药 …… 903
颗粒技术 …… 939
空间化学 …… 965

第 10 卷

空气调节 …… 1
控释给药系统 …… 13
口腔卫生用品 …… 23
矿物分选 …… 29
矿物质营养素 …… 57
喹啉和异喹啉 …… 139
醌 …… 155
扩散分离 …… 169

L

蜡和蜡制品 …… 195
铼和铼化合物 …… 213
离子交换和离子交换树脂 …… 223
离子交联聚合物 …… 239
离子选择电极 …… 269
离子注入 …… 279
锂和锂化合物 …… 303
利尿药 …… 321
沥青 …… 351

联苯胺和其他联苯系二胺 …… 367
联苯和联三苯 …… 381
量纲分析 …… 389
量热法 …… 403
磷 …… 421
磷化合物 1.无机磷化合物 …… 431
磷化合物 2.有机磷化合物 …… 459
磷酸、磷酸盐和磷肥 …… 527
流变现象 …… 617
流量检测 …… 641
流态化 …… 661
流体力学 …… 699
硫 …… 719
硫醇 …… 739
硫代硫酸盐 …… 747
硫化合物 …… 757
硫化染料 …… 779
硫回收 …… 795
硫酸和三氧化硫 …… 815
笼合物和笼合作用 …… 855
铝 …… 869
铝合金 …… 891
铝化合物 1.无机铝化合物 …… 937
铝化合物 2.有机铝化合物 …… 971
氯 …… 983
氯苯和多氯苯 …… 1019
氯代醇 …… 1025

第 11 卷

氯代烃 …… 1
氯的含氧酸及其盐 …… 83
氯丁二烯 …… 131
氯酚 …… 151
氯化 …… 157
氯化氢和盐酸 …… 175
氯化石蜡 …… 189
氯磺化 …… 207
氯磺酸及其衍生物 …… 217
氯甲酸酯 …… 225
氯乙烯和多氯乙烯 …… 233
卵磷脂 …… 271
轮胎帘子线 …… 279

M

麻 …… 293
麻醉剂 …… 305
媒染染料 …… 329
煤 …… 349
煤的焦化 …… 373
煤的气化 …… 391
煤的液化 …… 415
煤焦油及其产品 …… 433
煤油 …… 465
酶 1.综论 …… 471
酶 2.工业酶 …… 477
酶 3.固定化酶 …… 495
酶 4.药用酶 …… 527
镁 …… 537
镁合金 …… 555
镁化合物 …… 563
锰和锰合金 …… 585
锰化合物 …… 605
醚 …… 629
咪唑及其衍生物 …… 679
密封件 …… 697
密封胶 …… 715
棉 …… 733
免疫药物 …… 741
灭火剂 …… 759
灭菌技术 …… 775
敏感材料 …… 785
明胶 …… 809
膜 1.聚合物分离膜 …… 823
膜 2.无机分离膜 …… 841
膜技术 …… 855
摩阻材料 …… 917
磨料 …… 933
模具 …… 959

第 12 卷

木材和林产化学品 …… 1
木基复合材料 …… 21
木质素 …… 43
钼和钼合金 …… 53
钼化合物 …… 67

N

钠和钠合金 …… 79
钠化合物 …… 89
耐火材料 …… 119
耐火纤维 …… 143
耐热聚合物 …… 151
萘 …… 191
萘衍生物 …… 207
内源性类阿片物质 …… 275
能源 …… 305
铌和铌合金 …… 333
铌化合物 …… 355
尿素 …… 367
尿酸 …… 391
镍和镍合金 …… 399
镍化合物 …… 423
柠檬酸 …… 437
农药 …… 451
农药的安全评价 …… 477

P

泡沫和发泡剂 …… 491
泡沫塑料 …… 511
配位化合物 …… 537
喷气燃料 …… 551
硼 …… 567
硼化合物 1. 无机硼化合物 …… 571
硼化合物 2. 有机硼化合物 …… 601
硼氢化反应 …… 661
皮革 …… 697
皮革化学品 …… 715
铍和铍合金 …… 727
铍化合物 …… 743
啤酒 …… 749
偏（二）氯乙烯及其聚合物 …… 775
漂白 …… 801
平喘药 …… 815

Q

气固分离 …… 831
气相沉积技术 …… 849
气液传质设备 …… 867
汽油 …… 891
铅 …… 905
铅合金 …… 923
铅化合物 …… 935
前列腺素 …… 957

第 13 卷

羟基苯甲醛 …… 1
羟基羧酸及其衍生物 …… 15
巧克力和可可 …… 37
禽和禽制品 …… 45
氢 …… 49
氢化物 …… 73
氢离子活度 …… 85
氢能 …… 95
氰胺类化合物 …… 115
氰醇 …… 135
氰化物 …… 141
氰尿酸和异氰尿酸 …… 165
氰碳化合物 …… 175
氰乙基化 …… 185
巯基乙酸 …… 191
区域精炼 …… 203
祛痰、镇咳及有关药物 …… 217
取样 …… 239
全息照相术 …… 255
醛 …… 275

R

燃料油 …… 305
燃烧炉 …… 323
染料的应用和评价 …… 345
染料及染料中间体 …… 361
染料加工后处理 …… 397
热泵 …… 413
热电能转换 …… 433
热管 …… 449
热交换技术 …… 463
热量传递 …… 507
热稳定剂 …… 529
人工晶体 …… 551
人工器官与体内植入器件 …… 581
人工智能 …… 617
溶剂回收 …… 629
肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇 …… 639
肉和肉制品 …… 651
铷和铷化合物 …… 663
乳和乳制品 …… 669
乳状液 …… 695
软饮料 …… 713
润滑和润滑剂 …… 753

S

噻吩与苯并噻吩 …… 813
铯和铯化合物 …… 829
杀虫剂 …… 837
杀菌剂 …… 893
杀鼠剂 …… 935
山梨酸 …… 951

参 见 条

A

阿司匹林	见心血管疾病药物
阿托品	见平喘药
砹	见放射性（天然放射性）
安定	见安眠药、镇静药
安息香酸	见苯甲酸
氨合物	见配位化合物
氨基醇	见烷醇胺
氨基磺酸盐	见氨基磺酸和氨基磺酸盐
氨基萘酚	见萘衍生物
氨基乙酸	见氨基酸
氨解	见胺化
氨氧化	见丙烯腈

B

巴豆醛	见丁烯醛
巴豆酸	见丁烯酸
巴氏合金	见轴承材料
钯	见铂族金属
白铜	见铜合金
白钨矿	见钨
包合物	见笼合物和笼合作用
苯酚磺酸	见磺酸
苯酐	见苯二甲酸及其他苯多羧酸
苯磺酸	见磺酸
苯醌	见醌
β-苯乙醇	见苯甲醇和β-苯乙醇
苯乙酸	见苯甲醇和β-苯乙醇；香精和香料
苯乙酮	见酮
比色法	见颜色；分析方法
吡哆醇	见维生素
避孕药	见计划生育药物
苄基氯	见氯代烃
表面硬化	见金属表面处理
冰染染料	见显色染料
丙胺	见胺
丙醇胺	见烷醇胺
丙纶	见聚烯烃纤维
丙炔	见乙炔衍生物
丙烷	见烃
丙烯腈聚合物	见丙烯腈系纤维；苯乙烯系塑料
丙烯酸酯橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
玻璃陶瓷	见微晶玻璃
薄层色谱	见分析方法
不饱和醇	见乙炔衍生物
不饱和聚酯	见聚酯 2. 不饱和聚酯

shangbiao

商 标 Trade Mark

欧万雄 国家工商行政管理局
董葆霖 国家工商行政管理局

1. **概论** …… 2
1.1. 定义 …… 2
1.2. 商标的产生和商标法律制度 …… 2
1.2.1. 商标的产生 …… 2
1.2.2. 商标法律制度 …… 2
1.2.3. 旧中国商标法律制度 …… 2
1.2.4. 新中国商标法律制度 …… 3
1.3. 商标的种类 …… 3
1.3.1. 商品商标 …… 3
1.3.2. 服务商标 …… 3
1.3.3. 证明商标 …… 3
1.3.4. 集体商标 …… 3
1.3.5. 防御商标 …… 3
1.3.6. 联合商标 …… 3
1.4. 商标与其他标志的区别 …… 4
1.4.1. 商标本质特征和作用 …… 4
1.4.2. 商标与商品名称 …… 4
1.4.3. 装潢与商标 …… 4
1.4.4. 外观设计与商标 …… 4
1.4.5. 著作权与商标 …… 4
2. **商标的申请注册和商标保护** …… 4
2.1. 商标注册的申请 …… 4
2.1.1. 申请人 …… 4
2.1.2. 注册申请书 …… 4
2.1.3. 申请注意事项 …… 4
2.1.4. 申请书的送达 …… 5
2.1.5. 商标代理 …… 5
2.2. 商标注册的审查 …… 5
2.2.1. 形式审查 …… 5
2.2.2. 实质审查 …… 5
2.2.3. 商品和服务分类表 …… 5
2.2.4. 同一种商品和类似商品 …… 6
2.2.5. 相同商标或近似商标 …… 6
2.2.6. 商标初步审定并公告 …… 6
2.2.7. 驳回申请 …… 6
2.2.8. 商标异议 …… 6
2.3. 商标评审 …… 6
2.3.1. 商标评审委员会 …… 7
2.3.2. 商标评审范围 …… 7
2.3.3. 商标评审要求 …… 7
2.3.4. 商标评审原则 …… 7
2.4. 注册商标的变更、转让、续展、有效期 …… 7
2.4.1. 注册商标的变更 …… 7
2.4.2. 注册商标的转让 …… 7
2.4.3. 注册商标的续展 …… 7
2.4.4. 注册商标的有效期 …… 8
3. **商标管理** …… 8
3.1. 商标行政管理 …… 8
3.1.1. 机构 …… 8
3.1.2. 内容 …… 8
3.1.3. 手段 …… 8
3.2. 使用注册商标的管理 …… 8
3.2.1. 违法行为 …… 8
3.2.2. 行政处罚 …… 8
3.3. 使用未注册商标的管理 …… 9
3.3.1. 违法行为 …… 9
3.3.2. 行政处罚 …… 9
3.4. 商标使用许可合同的行政管理 …… 9
3.4.1. 商标使用许可合同的要求和内容 …… 9
3.4.2. 注意问题 …… 9
3.5. 商标印制的行政管理 …… 9
3.5.1. 商标印制单位的资格 …… 9
3.5.2. 商标印制的要求 …… 10
3.5.3. 商标印制违法的处理 …… 10
3.6. 商标档案的管理 …… 10
3.6.1. 商标档案管理的原则及特点 …… 10
3.6.2. 商标档案的内容及保存期 …… 10
3.7. 保护注册商标专用权 …… 10
3.7.1. 侵犯商标专用权行为的表现形式 …… 10
3.7.2. 假冒商标行为的表现 …… 10
3.7.3. 认定商标侵权行为的关键问题 …… 10
3.7.4. 对商标侵权行为的处理 …… 11

1197641

4. 国际商标保护 …… 11
4.1. 国际组织、国际多边条约 …… 11
4.1.1. 国际商标组织 …… 11
4.1.2. 保护工业产权巴黎公约 …… 11
4.1.3. 商标国际注册马德里协定 …… 11
4.1.4. 马德里协定 …… 11
4.1.5. 尼斯协定 …… 12
4.1.6. 维也纳协定 …… 12
4.1.7. 商标法条约 …… 12
4.2. 商标国际注册 …… 12
4.2.1. 逐一国家注册 …… 12
4.2.2. 申请人资格 …… 12
4.2.3. 申请的条件 …… 12
4.2.4. 申请方式 …… 13
4.2.5. 申请书内容和要求 …… 13
4.2.6. 驳回保护 …… 13
4.2.7. 变更、转让、续展 …… 13
4.2.8. 效力 …… 13
参考文献 …… 13

1. 概 论

1.1. 定 义

商标是用以区别个人或者集体所提供的商品或者服务的标记。

商标是用来区别某一工业或商业企业或这种企业集团的商品的标记[1]。

商标通常是由文字、图形或者文字和图形的组合构成的，具有显著特征便于识别商品来源的标志。

现代商标具有产权的意义，被称为工业产权或者知识产权，受国家法律保护。

1.2. 商标的产生和商标法律制度

商标是商品生产和商品交换发展到一定阶段的产物，商标法律制度是商品经济发展、社会需要产生的。

1.2.1. 商标的产生

商标是商品经济的产物，随着商品经济的发展，同一行业生产的产品品种逐渐增多，流通范围日益扩大，相互之间展开了竞争，生产者为了扩大市场，树立信誉，争夺消费者，在自己具有特色的产品上标明独特的标记以示区别，商标应运而生。

1.2.2. 商标法律制度

随着商品经济发展，竞争日益加剧，有的采用不正当手段冒用他人有信誉的标记而鱼目混珠，使消费者难辨真伪，造成流通秩序混乱。为了维护公平的竞争，促进生产力发展，生产者、消费者迫切要求政府禁止利用标记欺骗消费者的行为，社会的要求产生了商标法律制度。

现代商标法律制度产生于西方工业革命以后。机器生产促进了生产力发展，加剧了竞争，是现代商标法律制度产生的经济基础。国际间贸易的拓展，使商标法律制度走上国际化。1883年《保护工业产权巴黎公约》即是工业产权国际保护的基本宪章，国际商标法律制度的开端，也是以后国际上商标条约、商标协定的基础。

1.2.3. 旧中国商标法律制度

中国曾有过使用商标的辉煌历史，唐代物勒工名的记载，北宋（公元960～1127年）时期，山东济南刘家功夫针铺的“白兔儿”商标印版[2]，为中外知识产权专家称奇。但中国的商标法律制度建立较晚，旧中国的商标法律制度经历了3个不同阶段。

（1）清政府商标法规 光绪30年（1904年），清政府决定设立商部的商标登录局，乃由外务部总税务司赫德（英国人）代拟章程，光绪30年（1904年6月）颁布《商标注册试办章程》28条[3]，同年颁布细则23条。这个时期商标登录局未正式成立，由津、沪两海关接受厂商商标挂号，从1904年至1923年之间海关挂号25900件商标。

（2）北洋政府商标法规 1911年辛亥革命后津沪两海关继续商标挂号，1923年北洋政府农商部成立商标局，拟订商标法，1923年5月3日颁布《商标法》44条，同年5月8日公布《商标法施行细则》36条及商品分类表65类[4]。这个时间较系统地规定了商标注册有关程序。还制定了《商标局暂行章程》12条[5]，办理商标共13400件。

（3）中华民国政府商标法规 1927年南京国民政府成立，宣布沿用北洋政府时期法规。1930年5月6日颁布《商标法》40条，于1931年1月1日施行，1932年9月3日公布《商标法施行细则》40条及商品分类表70项[6]。1935年11月23日对1930年商标法修订为39条[7]。这段时期有商标公告制度，商标评定制度，法律程序比较完善，民族工商业创造自己的商标，如“蝴蝶”缝纫机，“摘雕”炼乳，“回力”胶鞋，“414”毛巾等。

1.2.4. 新中国商标法律制度

1949年10月1日中华人民共和国成立后，人民政府就着手制定法规，1950年8月28日中央人民政府政务院公布《商标注册暂行条例》34条，1950年9月29日政务院财政经济委员会颁布《商标注册暂行条例施行细则》23条、商品分类表66项[8]。《商标注册试办章程》是新中国成立后第一批经济立法之一，第一部工业产权法规，这部法规实行全国范围内商标统一注册，保护商标专用权，法律程序比较完善。

1963年4月10日国务院公布《商标管理条例》14条，同年4月25日中央工商行政管理局公布《商标管理条例施行细则》21条、商品分类表78类[9]。商标管理条例简化了商标注册程序，取消了异议制度，取消了保护商标专用权，实行商标强制注册制度。

1982年8月23日第五届全国人民代表大会常委会第24次会议通过《中华人民共和国商标法》于1983年3月1日起施行，该法8章43条[10]。商标法的中心内容是保护商标专用权的原则；集中统一注册和分级管理的原则；注册原则、注册原则辅以申请在先原则、自愿注册原则、对商标注册实行审查原则；查处商标侵权实行司法和行政权轨制等，该法具有中国特色，又符合国际普遍规则的法律，开创了中国现代知识产权立法的新篇。1983年3月10日国务院发布《中华人民共和国商标法实施细则》及有关书式[11]。1988年1月3日国务院批准《实施细则》的第一次修改，1993年7月15日批准第二次修改。1993年2月22日第七届全国人民代表大会常务委员会第30次会议决定修正《商标法》。同时在这次会议通过关于惩治假冒注册商标犯罪的补充规定[12]。修改后的商标法增加了服务商标注册，进一步完善了法律程序，强化了保护商标专用权。

1.3. 商标的种类

根据不同的标准，可将商标划分为不同的类型。根据商标的结构分类，可划分为文字商标、图形商标、文字和图形组合商标；根据商标使用对象分类，可分为商品商标和服务商标；根据商标使用者分类，又分为集体商标、销售商标、制造商标；根据使用动机分类，又分为联合商标、防御商标、证明商标等。

1.3.1. 商品商标

商品商标，指商品的生产者或经营者使用在商品或商品包装上，用来区别其生产、制造、加工、拣选或者经销商品的标志。商品不仅包括工业品，还包括农、林、牧、副、渔等各业生产的商品，使用商标的商品，可以是成品、半成品，也可以是原料及其他形式的商品。

1.3.2. 服务商标

服务商标用于区别服务项目的提供者，即服务行业为了把自己所提供的“服务”与他人提供的“服务”区别开来而使用的标志。服务行业有广告、金融、建筑、运输、修理、教育、旅馆等。服务商标与商品商标功能一致、性质一样，仅仅是向消费者提供的对象不同，前者标志向消费者提供服务，后者标志提供商品。

1.3.3. 证明商标

证明商标是用以证明该商品或服务的原产地、原料、制造方法、质量、精确度或其他特定品质的商品商标或服务商标。证明商标由依法成立的具有法人资格的、对某种商品或者服务具有检测和监督能力的组织控制。证明商标注册人不得在自己提供的商品或者服务上使用该证明商标，只能许可或监督他人使用。使用证明商标的商品或服务必须达到使用管理规则规定的标准。中国于1995年3月1日正式受理证明商标申请注册[13]。

1.3.4. 集体商标

集体商标是用以表明商品的经营者或服务的提供者属于同一组织，即商标所有权属于一个组织。该商标由这一组织的成员在商品或服务项目上共同使用，以便与非成员所提供的商品或服务相区别，以表明商品或服务来源于某一组织。同一组织是指工商业团体、行业协会、商会等。申请集体商标是由依法成立的、具有法人资格的组织申请，申请时有集体商标使用管理规则。集体商标不得转让。中国于1995年3月1日正式受理集体商标申请注册[13]。

1.3.5. 防御商标

防御商标一般应是驰名商标所有人，在非类似商品上将其商标分别注册。商标所有人不生产、经销这些商品，其目的是防御他人在不同类别的商品上注册或者使用其商标，给其造成不良影响。防御商标是驰名商标所有人保护其权利的一种策略，但这种商标涉及商品种类较多，注册时比较困难，防御商标一旦注册成功，一般不受连续3年不使用为由撤销其注册的限制。

1.3.6. 联合商标

联合商标是指同一商标注册人在同一种或类似商品上申请注册两个或两个以上的近似商标。其中原注册商标为正商标，与其他近似的商标构成联合商标，以防止他人对其正商标侵权。联合商标中的任一商标的使用视为其他商标的使用，无疑起了积极的防卫作用，形成以其正商标为中心的保护层，防止他人注册并使用近似商标。联合商标是一个整体，相互间近似，不能分割转让，也不能

因某个商标未使用而被撤销。

1.4. 商标与其他标志的区别

1.4.1. 商标本质特征和作用

商标是商品或者服务第一重要的区别性标志。区别相同产品或服务的来源，维护生产者或经营者的合法权益，是商标最本质、最基本的作用。商标的特征具有显著性、专用性、竞争性。商品的生产者、经营者或服务的提供者依靠商标将其产品或者服务送到最终消费者手中，这是商标的本质作用，由此还有标志商品特定质量的作用、广告宣传的作用。

1.4.2. 商标与商品名称

商标与商品名称紧密相联，密不可分，商标与商品名称联合使用，才能使消费者区分某一种商品的来源。商品名称一般是表明商品的原料、用途、功能、工艺、品质等，或者约定俗成的，它是对某一商品本质特征的表述，目的是区别某种商品的本质特征，是大家公用的，不具有专用性。但商标是商品或者服务区别性标志，具有显著性、专用性。所以，商品名称不能用作商标，商标也不能称为商品名称，但商标使用不恰当、保护不力可能演化成商品名称。

1.4.3. 装潢与商标

装潢是美化、装饰、宣传商品的，其目的引起美感和需求欲望，吸引消费者购买。一般来说，商品装潢不具备商标那样法律意义上的显著性、专用性、排它性。商品装潢为了美化、装饰说明商品，不是专用的，可以根据不同的市场、时代的变迁、消费者的需要随时变换装潢式样，而商标注册后不能随意变动。

1.4.4. 外观设计与商标

工业品外观设计，是指对商品的形状、图案、色彩或其组合所作出的富有美感并适用于工业上应用的新设计，是商品整体质量不可缺少的部分。工业品外观设计与商标共同之处，是位于商品的外表。外观设计不要求具有商标法律意义上的显著性，但必须具有创造性、新颖性，它是商品存在的形式，是构成商品的有机组成部分，其作用是对商品产生美感，满足人们对商品在精神方面的要求。而商标是商品的附着物，是区别商品来源的标志。外观设计与商标同属工业产权，外观设计是用专利权加以保护，但不能为生产经营者长期独占，只能在有限的有效期内受到保护。

1.4.5. 著作权与商标

著作权即版权。著作权是作者依法对自己在科学研究、文学艺术和科学作品方面的著述和创作等方面享有的专用权利，包括占有、使用和处分自己创作的作品的各项专有权（见版权），禁止任何组织和个人未经作者或其他著作权人的同意，而非法使用享有著作权的作品。商标是一种标志，作品因作为标志使用于商品上时，它就具有商标的功能。标志有一个创作过程，但一般标志设计是商标所有人委托设计，花了一定设计费，一次从标志设计人手中买断，设计者不再享有著作权。但未经标志设计者同意或许可而将其标志作为商标注册，属侵犯他人在先权利，依照法律规定，应予以撤销。

2. 商标的申请注册和商标保护

2.1. 商标注册的申请

商标注册申请是商标使用人向商标主管机关表示要求取得商标专用权意愿的一种方式，它是取得商标专用权的首要的必经的法律程序。在“注册原则”的国家，不办理商标注册申请，商标就无法获得权利、取得商标专用权。

2.1.1. 申请人

商标注册申请人是向商标主管机关递交商标注册申请书的人。根据中国商标法规定，申请人应当是依法成立的企业、事业单位、社会团体、个人合伙、个体工商户，在自己生产、制造、加工、拣选或者经销的商品上，经营的服务项目上需要获得商标专用权的人。外国人或者外国企业要在中国成为商标注册申请人，应当按所属国和中华人民共和国签订的协议或者共同参加的国际条约，或者按对等原则办理。如《保护工业产权巴黎公约》成员国、《商标国际注册马德里协定》成员国、《商标国际注册马德里协定议定书》成员国的国民。

2.1.2. 注册申请书

商标注册申请书是商标注册申请人向商标主管机关商标局申请注册的书面文件。申请书内容包含有：申请注册的商标；使用的商品或服务的类别及具体商品名称；申请人名称和地址；申请人经济性质、营业执照、邮政编码；提出申请的年、月、日；如有代理人以及代理人名称和地址；申请注册费。申请书必须由申请人或代理人填写。目前，中国商标局受理的申请书式有3种：国内申请人申请书；国外申请人申请书；商标国际注册申请书。

2.1.3. 申请注意事项

商标注册申请应按规定填写申请书，申请书向商标代理机构索取或直接向商标局索取；填写申请书应该用

打字机逐项填写，用钢笔、毛笔填写的，字迹必须工整，清晰，不得潦草；一份申请书只能填写一个商标、同一个类别的商品、一式十份商标图样；不能填写两个或两个以上商标；填写的商标与报送的商标图样一致，填写的商品名称必须是商品通用名称，有的还应当附加说明；申请人名称与章戳以及《营业执照》核定的名称应一致，地址必须是申请人实际地址，写明省、市、县、乡村名或街道门牌号码；交送的商标图样，应当清晰、洁净，文字书写正确，每张商标图样的长和宽，应当不大于10cm、不小于5cm，圆形商标图样直径不小于5cm、不大于10cm，应用光洁耐用的纸张或者照片制成，每份申请书交送10张图样，着色的还应附黑白墨稿一张，过于简单或复杂的商标图样还应附加说明；特殊的商品注册申请应附加有关证明文件，如“人用药品”、“卷烟及有包装的烟丝”、“报刊杂志”等，应当有“生产许可证”、“经营许可证”、“期刊证”及有关证明文件并缴纳费用。

2.1.4. 申请书的送达

商标注册申请书的送达是指申请书递交商标主管机关商标局的途径。根据商标法规规定有两种方式，一是通过商标代理人送达，一是申请人直接送达。商标代理人送达的委托人必须填写代理人委托书，说明代理权限。商标代理人必须是国家工商行政管理局指定的代理机构方能代理。直接送达的应向商标局直接递交，不能邮寄、传真，直接送达人应带身份证、申请人单位介绍信、营业执照正本及经过签章确认无误的复印件。

2.1.5. 商标代理

商标代理指商标注册申请人或者商标注册人委托，代为办理商标注册申请和其他有关商标方面的事宜。商标代理是公民、法人通过商标代理实施关于商标方面的民事法律行为，它是商标申请人与商标主管机关的桥梁。商标代理属于委托代理，商标注册申请人、注册人称为委托人，受委托者称为商标代理人。中国商标代理组织需经国家指定，由国家工商行政管理局实施。

商标代理人的代理权限，以委托人授予的权利为限，商标代理权限必须由委托人填写在商标代理人委托书中，委托书应载明代理人的姓名、代理事项和期限，被代理人对代理人行为要承担民事责任，委托人签字后生效。商标代理人在委托期限内的行为，具有法律效力。商标代理是商标法律制度的一个重要组成部分。

2.2. 商标注册的审查

商标注册审查是鉴别商标注册申请是否符合注册条件，决定商标专用权能否确立的必要法律程序。商标审查工作分为形式审查和实质审查两个步骤。

2.2.1. 形式审查

形式审查是商标注册机关对商标注册申请人资格和商标注册申请的手续、申请书的填写栏目及申请书是否符合商标法实施细则的规定所进行的审查，这种审查并不涉及商标能否注册的实质问题。

形式审查结果有3种。

(1) 申请手续齐备并按照规定填写申请书件的，商标局编定申请号、申请日期，发给申请人《受理通知书》。

(2) 申请手续基本齐备或者申请书基本符合规定，但是需要补正的，商标局通知申请人予以补正，限其在收到通知之日期15天内，按指定内容补正并交回商标局，限期补正并交回商标局的，保留申请日期和申请号，未作补正或者超过期限补正的，予以退回，申请日期不予保留。

(3) 申请手续不齐备或者未按照规定填写申请书的，予以退回，申请日期不予保留。

2.2.2. 实质审查

实质审查是依照《商标法》的有关规定，从形式审查合格的商标注册申请进行的考察、检索、分析对比、调查研究，审核确定该商标是否决定初步审定或者驳回申请的法律程序。

实质审查从拒绝注册的绝对理由和相对理由两方面考虑，具有其中之一，该申请就予以驳回。

绝对理由是对商标自身条件的审查，它是指申请注册的商标合法性和显著性的审查，不能起到区别商品来源的作用，或者不具备商标的合法性，违反国家法律法规，违反社会善良风俗、导致欺骗公众，如不符合《商标法》第7条规定或者违反第8条禁用条款的，这些都是商标自身缺乏可注册性。

相对理由是指申请商标与他人商标在先权利发生冲突。商标在先权利即在同一种商品或类似商品上他人在先申请的或已注册的商标相同或者近似，这就构成了与他人商标在先权利的冲突。这便成为驳回商标注册申请的相对理由。申请在先原则是确权的最根本的原则，《商标法》第17条便是驳回申请相对理由的法律依据。

2.2.3. 商品和服务分类表

商标法中所说的商品和服务分类是为了方便商标注册申请、审查、注册和管理，商标主管机关把某些有共同特性的商品组合在一起，划分为若干类别，给一个号码和标题，作为申请商标办理手续、缴纳规费的依据，称作商标注册用商品和服务分类，它是商标法中的专门术语，它与商业或服务行业所说的分类不同。中国在1988年11月以前由于商品经济不甚发达，小生产的历史背景，商标注册用商品分类是根据原料和生产工艺特点为主进行分

类的，商品分类过细，类别过多，商品分类为78类。

中国现行商标注册采用的分类是《商标注册用商品和服务国际分类》亦称尼斯分类，这个分类主要考虑市场销售和商品功能、用途原则，比较适合规模商品生产和流通，适合国际市场流通需要，为与商标领域中国际通行作法接轨，中国于1988年11月1日起实行《商标注册用商品和服务国际分类》，这个分类把商品分为34类，服务项目分为8类，总共42类。目前世界上近一百多个国家采用这个分类。

2.2.4. 同一种商品和类似商品

同一种商品或类似商品是商标法的专业用语，它的法律概念不同于商业上的同一种商品，不是指一种具体商品。商标法所指的同一种商品是为商标申请注册、保护之用，一是指相同商品或名称相同的商品，主要从商品的原料、性能、形状、用途等因素来区分，名称相同的商品如电冰箱，尽管形状、外观、型号不同，但作为电冰箱是同一种商品；二是名称虽不相同，也不是专指某具体商品，但所指的商品是同一种商品。如含酒精的饮料这种商品就包含有白酒、果酒、葡萄酒等，白酒还有不同度数的具体商品。钟表零件这一商品属同一种商品，表的零件又有发条、表盘、表针等若干具体商品。

类似商品是指两种或者两种以上的商品之间由于其功能、用途、销售对象、销售场所等方面有共同的特点，具有一定程度的类似时，如果使用相同或近似的商标，容易被消费者误认为同一生产经营者的商品或者与同一生产经营者相关，产生产源混淆、误认，这些商品应判定为类似商品。

2.2.5. 相同商标或近似商标

相同商标是指在同一种商品或类似商品使用的两个或两个以上的商标，如果其组成的文字、图形或者其组合完全相同或者极难以区分的，称为相同商标。相同商标是在同一种或类似商品的范围内有两个或两个以上的商标对比才能介定，非类似商品上不产生导致消费者混淆、误认，就没有认定其相同商标的必要性。

近似商标是指在同一种或类似商品上使用的两个或两个以上的商标的文字、图形基本相同或大体相同，主要指外观、读音、含义、排列等方面容易使消费者产生混淆，分不清商品来源的商标，称为近似商标。判定近似商标是以一般消费者的普通注意力易引起混淆、误认，分不清商品来源为客观准则。

2.2.6. 商标初步审定并公告

商标注册申请人申请注册的商标，商标局经过实质审查，做出符合《商标法》有关规定的判定，如申请人申请的商标，具有商标的显著性、不违背商标法规定的禁用文字、图形、与商标在先权力不存在冲突等予以初步审定。初步审定是中国商标注册的重要法律程序。

初步审定的商标不等于核准注册，尚未取得专用权，只有在公告3个月内无人提出异议或者异议不能成立时，才能核准注册。

《商标公告》由商标主管机关编辑出版、是官方发行的定期刊物，是有关商标注册和商标专用权公开的行政通知。《商标公告》的内容包括：商标的初步审定、注册、续展、变更、转让、注销、撤销、使用许可备案等所发布的公告。商标主管机关有关商标工作的决定、通知等视其需要，刊入公告。

《商标公告》将商标局对初步审定和注册的商标公诸于世，征求公众对初步审定商标的异议及利害关系人对注册商标的争议，这是健全商标工作，民主与法制的重要制度。《商标公告》公开出版发行，任何人均可以订阅。

2.2.7. 驳回申请

商标注册申请经商标局审查认为不符合《商标法》的某项规定，不应予以注册的，由商标局书面通知申请人或者其代理人，称为驳回申请。驳回的商标注册申请，一般在3个月内发出《商标驳回通知书》，通知书中指出该商标驳回的理由及适用法律条文。发出《驳回通知书》时将原商标注册申请书和其他附件一并退还申请人。商标注册申请人对驳回申请不服的，可以在收到驳回通知书15天内向商标评审委员会申请复审。

2.2.8. 商标异议

商标异议是指商标局对初步审定的商标，公告之日期3个月内，任何人可以向商标局提出的对此商标予以注册的反对意见，称为商标异议。商标异议作为商标注册的法定程序但不是每个商标注册的必经法律程序。设立商标异议的目的是为了保护商标在先权人的利益，维护社会的公众利益，得到公众监督，维护法律的尊严。

对于异议的商标，商标局收到异议书后，即向被异议人发出答辩通知，被异议人接到异议书副本和通知后在限定时间内做出书面答辩，商标局根据双方当事人陈述的事实和理由，经调查核实后做出裁定，并将裁定书通知双方当事人。双方当事人如有不服的，可以在收到异议裁定书15天内向商标评审委员会申请复审。

2.3. 商标评审

商标是企业重要的工业产权，往往影响着企业经营的成败。因此，商标授权、确权制度各国法律规定了严密的法律程序，中国商标法规定了两审终审制，第一审由商标局审查，第二审由商标评审委员会终局裁决，称为商标评审。其目的是为了使商标注册更加合理与合法，确保当事人的合法权益和公众利益。

2.3.1. 商标评审委员会

商标评审委员会是法律规定的行政执法机构，是国家工商行政管理局下设的独立于商标局之外的机构，成立于 1983 年 8 月 11 日，由主任委员、副主任委员、委员组成，下设综合处、几个案件审理处，负责处理评审事宜，其决定、裁定属于终结。商标评审委员会是为了保证正确、公正及时地处理商标评审事宜，维护和监督商标局依法行使职权，它与商标局相互关联、相互制约、组成了我国商标授权、确权制度，保护商标专用权的一个完整的法律体系。

2.3.2. 商标评审范围

商标评审委员会受理下列事宜提出的评审申请。

(1) 对不服商标局的驳回申请所提出的复审申请，做出终局决定；

(2) 对不服商标局异议裁定所提出的复审申请，做出终局裁定；

(3) 对注册未满一年的商标发生争议的申请，做出终局裁定；

(4) 对采用欺骗手段或其他不正当手段或违反商标法第 8 条规定注册的商标，提出注册不当撤销申请，做出终局决定；

(5) 对不服商标局驳回转让申请或者驳回续展注册申请所提出的复审申请，做出终局决定；

(6) 对不服商标局撤销商标的行政处罚决定不服所提出的复审申请，做出终局决定。

商标评审案件，由商标评审委员会独立受理，它所做出的终局决定或裁定，当事人和商标局必须执行，不服裁决也不能再向任何部门申诉，不受任何行政和司法机关的干预。

2.3.3. 商标评审要求

当事人申请商标评审应当符合下列条件：(1) 申请人须有合法的主体资格；(2) 在法定期限内提出；(3) 依法提交符合规定的申请书及有关文件；(4) 有具体的评审请求和事实根据；(5) 属于商标评审工作的评审范围；(6) 依法缴纳评审费用；(7) 外国人或者外国企业申请或者参加商标评审，应当委托国家工商局指定的商标代理组织代理。

2.3.4. 商标评审原则

商标评审委员会对评审事宜独立行使裁决权。处理商标评审事宜，以事实为依据，以法律为准绳，当事人在商标评审中的法律地位平等。处理商标评审案件根据不同案件，采用合议制和委员会投票表决制，遵循少数服从多数的原则。对评审案件实行书面审理，对于事实不清，比较复杂的案件，召集双方当事人举行听证调查会。

2.4. 注册商标的变更、转让、续展、有效期

2.4.1. 注册商标的变更

注册商标的变更是指商标注册人名义、地址或者其他注册事项的改变，而不是指商标本身的改变，即不涉及注册商标文字、图形、专指商品及商标专用权范围的改变。

商标注册人名义、地址等的变更应严格按照法律规定的程序进行，提交变更申请书及有关文件，交纳费用。商标注册人名义的变更其目的是为了商标专用权的主体资格得到法律保护。

商标注册人地址的变更是为了真实反映该注册商标所有人所在地。其他事项的变更，主要减少核定的商品，使商标专用权范围符合实际，从而保证该注册商标内容的真实性，有利于保护商标专用权。

商标注册人名义、地址的变更，商标注册人必须将其已注册的所有商标一并办理。

2.4.2. 注册商标的转让

注册商标的转让是经商标局核准的注册商标，商标注册人将其注册商标专用权给予他人的一种民事法律行为。注册商标的转让是以转让人与受让人之间的民事协商为前提，转让人和受让人双方自愿的原则。注册商标的转让应在法律允许的范围内进行，如受让人必须符合法律所规定的申请人资格及有关要求，经过商标局核准才能生效。

注册商标转让从形式上可以分为合同转让和继承转让，合同转让可以有偿转让，也可以是无偿转让。继承转让是在注册商标所有人死亡并由其继承人继承的情况下，根据法律规定所进行的转让。

注册商标的转让应依照法律的规定，转让人和受让人共同向商标局提交申请，经商标局审查核准后，发给书面证明。注册商标的转让人应将其在同一种或类似商品上注册的相同或近似商标一并转让。注册商标一旦转让，转让人不再拥有商标专用权，受让人享有商标专用权。

2.4.3. 注册商标的续展

注册商标的续展是指商标注册人在商标注册有效期满前后的一段时间内，依法办理一定的手续，延长注册商标有效期的法律行为。这就是说，商标注册人可以通过连续不断的续展，商标专用权享有永久的权益。

注册商标的续展必须在注册商标期满前 6 个月内提出申请，对在规定期限内未提出申请的，可以给 6 个月的宽展期，商标局经审查符合法律规定的予以注册并发布公告。对于未按规定时间内申请续展注册的，商标局注销

该注册商标并予以公告，对于不符合商标法规定的续展注册申请，如改变原商标图样、擅自增加商品等，商标局不予续展注册，驳回申请。

2.4.4. 注册商标的有效期

注册商标的有效期是指商标注册而产生的法律效力的时间界限，也称为商标专用权期限。

时间性是一切知识产权共有的特点，商标专用权有严格的时间效力，各国法律均规定了各自不同的专用期限。中国商标法规定，注册商标的有效期为10年，自核准之日起计算。

3. 商标管理

商标管理是国家对生产和流通管理的重要组成部分之一，从广义上说，指整个的商标行政管理和商标司法管理，企业对使用商标的内部管理。《商标法》规定的商标管理主要是国家的商标行政管理，其目的是保护商标注册人的利益，保护消费者的利益和维护公平竞争的经济秩序。

3.1. 商标行政管理

3.1.1. 机 构

中国商标管理工作主要是以国务院工商行政管理机关为主，《商标法》规定，国务院工商行政管理部门商标局主管全国的商标注册和管理工作。这就是说商标注册由商标局统一办理，商标管理则是由中央到地方各级工商行政管理机关分级管理。国家工商行政管理局是全国商标行政管理主管机关，省、(地)市、县级工商行政管理局是本辖区内商标管理机关。

3.1.2. 内 容

工商行政管理机关对商标的行政管理是对商标使用中违法、违章行为的管理和对商标侵权行为的处理，主要包括：(1)保护注册商标专用权；(2)注册商标使用的管理；(3)未注册商标使用的管理；(4)商标使用许可的管理；(5)商标印制的管理；(6)商标代理的管理。其目的是国家运用法律的约束力、强制力，采用行政手段维护商标管理秩序，建立市场公平竞争的机制。

3.1.3. 手 段

为了规范市场经济秩序，促进企业开展正当竞争，维护广大消费者利益，国家在法律中规定了采用必要的行政手段，经济手段来达到商标行政管理的目的，触犯刑法的要追究刑事责任。行政手段是指工商行政管理机关对商标违法行为的行政处罚。行政处罚手段，以教育为主、处罚为辅。目的在于制止违法活动，教育违法者依法经营。根据《商标法》和《实施细则》的规定，行政处罚根据违法的事实，情节和所造成的后果其方式有：(1)责令限期改正；(2)责令停止违法行为；(3)责令检讨、予以通报；(4)责令立即停止销售；(5)停止广告宣传；(6)消除商品或包装上的商标；(7)封存或者收缴其商标标识；(8)销毁侵权商标标识；(9)罚款；(10)撤销其注册商标；(11)收缴直接专门用于商标侵权的模具、印版和其他作案工具；(12)侵权商标与商品难以分离的，责令并监督销毁侵权物品等。经济手段是指对侵犯商标专用权的，责令其赔偿被侵权人的经济损失，保证商标注册人的经济利益不受损害。

3.2. 使用注册商标的管理

使用注册商标的管理是指商标注册人在法律规定的范围内依法使用注册商标，其目的是保证注册商标专用权的有效性和维护公共利益。违反《商标法》规定使用其注册商标，将受到行政处罚，甚至导致商标专用权的丧失。

3.2.1. 违法行为

法律规定使用注册商标的违法行为包括：(1)商标注册人自行改变注册商标的文字、图形、或者其组合；(2)自行改变商标注册人名义，地址或其他注册事项；(3)商标注册人自行转让注册商标；(4)商标注册人连续3年停止使用注册商标；(5)商标注册人对自己的商标权利乱施许可；(6)强制使用注册商标的商品未标明商标注册标记；(7)该注册商标专指商品粗制滥造，以次充好，欺骗消费者等。以上行为违背了《商标法》对使用注册商标的规定，商标注册人没有承担维护权利应尽的一定义务，理应受到必要的行政处罚。

3.2.2. 行政处罚

使用注册商标3.2.1.所列违法行为(1)、(2)、(3)项的，工商行政管理机关责令商标注册人限期改正；拒不改正，由商标注册人所在地工商行政管理机关报请商标局撤销其注册商标。

使用注册商标3.2.1.所列行为(4)项的，任何人可以向商标局申请撤销该注册商标，但申请人必须如实说明情况，商标局应通知注册人提供使用情况。注册人逾期未提供使用证据，或者证明无效的，商标局撤销该注册商标。但因不可抗力导致注册人无法使用的，不在其列。

使用注册商标3.2.1.所列违法行为(5)项的，区分不同的情况予以处罚。如不按期将商标许可合同报商标局备案的，工商行政管理机关责令限期改正；拒不改正的，处以1万元以下罚款，直至撤销其该注册商标。如违反法律规定，未标明被许可人名称或者商品产地的，也可

责令限期改正，收缴其商标标识，并可处五万元以下罚款。

使用注册商标3.2.1.所列违法行为(6)项的，工商行政管理机关可以禁止其商品销售和广告宣传，封存或者收缴其商标标识，根据情节处以罚款。

使用注册商标3.2.1.所列违法行为(7)项的，工商行政管理机关责令注册人限期改正；情节严重的，责令检讨，予以通报，并处以非法经营额20%以下的罚款，或者非法获利两倍以下的罚款；对有毒有害并且没有使用价值的商品，予以销毁，直至商标局撤销其注册商标。

3.3. 使用未注册商标的管理

商标权是企业的一项民事权利，为了充分尊重企业的民事权利，《商标法》规定商标注册采取自愿原则，允许使用未注册商标，但对使用未注册商标加以行政管理。

3.3.1. 违法行为

使用未注册商标不能违背《商标法》的规定，下列行为属违法行为：(1)冒充注册商标；(2)违反商标法第八条规定使用禁止的文字、图形；(3)粗制滥造，以次充好，欺骗消费者的。上述几种违法行为，必须服从工商行政管理机关的管理并接受其处罚。

3.3.2. 行政处罚

使用未注册商标3.3.1.所列违法行为(1)、(2)项的，工商行政管理机关可以禁止其广告宣传，封存或者收缴其商标标识，责令其限期改正，并可根据情节予以通报，处以非法经营额20%以下罚款。

使用未注册商标3.3.1.所列违法行为(3)项的，工商行政管理机关责令限期改正；情节严重的，责令检讨，予以通报，并处非法经营额20%以下或者非法获利两倍以下罚款；对有毒有害并且没有使用价值的商品，予以销毁。

3.4. 商标使用许可合同的行政管理

注册商标的使用许可，是指商标注册人依照法律规定与被许可人实现其使用注册商标而签订的使用许可合同，被许可人得到注册商标的使用权，而不是商标的所有权，该商标的所有权仍在许可人手里。商标使用许可合同是一种特殊经济合同，它既受《经济合同法》的调整，又受《商标法》的制约。

3.4.1. 商标使用许可合同的要求和内容

商标注册人许可他人使用其注册商标的，根据商标法和实施细则的规定，必须签订专项的书面的商标使用许可合同，不能在技术转让合同中简单的提及，更不能口头许可。合同签订3个月内将合同副本报双方所在地工商行政管理机关存查，由许可人将使用许可副本报商标局备案，商标局予以公告。

商标使用许可合同应有以下几方面的内容：(1)双方当事人的名义、地址、法人代表；(2)使用许可的商标、注册证号码、商标专用期限；(3)使用商品的范围、商品的质量标准；(4)许可人监督商品质量的措施，被许可人保证商品质量的措施；(5)商品产地、厂名的标注方法；(6)商品销售的价格、范围；(7)有偿许可使用费用的计算方法和付款方式；(8)合同发生纠纷后采取仲裁或调解方式；(9)许可商标被侵权后的处理方式；(10)违约责任及应该明确的其他内容。

3.4.2. 注意问题

商标使用许可合同不同于一般经济合同，在签订商标使用许可合同时应注意以下几个问题：(1)被许可人必须具有符合商标法规定的商标注册人资格，许可使用的商品必须是被许可人核准的经营范围内的商品；(2)许可使用的商标，必须与核准注册商标完全一致，不得改变注册商标的文字、图形或其组合；(3)许可使用商标的指定商品，必须是注册商标核定使用的商品，不得超出这个范围；(4)商标许可使用的期限不得超过注册商标的有效期限，即只能在商标专用期限内签订使用许可合同，使用许可合同超出专用期限的，商标续展注册后，重新签订商标使用许可合同；(5)未经许可人授权，被许可人不得将商标许可第三人使用；(6)许可人应保证注册商标的有效性，不得擅自转让、注销或变更已许可他人使用的注册商标，应妥善处理被许可人的权益；(7)被许可人不得以许可人的名义使用商标，要对消费者负责，标明真实的厂名、厂址。

3.5. 商标印制的行政管理

商标的使用是从商标制作开始的，为了规范商标印制行为，指导企业正确地使用商标，防止商标侵权、假冒，加强对商标印制的管理，已成为整个商标管理中的重要环节。商标法规对商标印制只做了原则性规定，国家工商行政管理局专门制定了《商标印制管理办法》加强商标印制的行政管理[14]。

3.5.1. 商标印制单位的资格

根据中国的有关规定，商标印制单位实行“指定印制单位”制度。未经指定的，不准其经营商标印制业务，违者按其超越经营范围处理。商标印制属于特种行业应具备一定条件方能印制商标，它不仅具备一切印制行业具备的条件。主要有专门印制商标的管理机构或管理人员，业务和管理人员熟悉商标法规，遵守法纪。具备以上条件的印制企业向所在地工商行政管理机关申请，经审核，符

合条件的，才能确定为“指定商标印制”单位，发给“指定印制商标单位证书”，并在营业执照中载明“印制商标”经营项目。指定印制商标单位建立健全相应的商标印制管理制度，指定熟悉商标法律的业务人员，严格把好印制商标审查关，保证印制商标的合法性。

3.5.2. 商标印制的要求

商标印制委托人委托印制单位印制商标时，除双方签订印制商标合同外，还应向“指定印制单位”出示营业执照副本和相应证明；印制注册商标，须出示“商标注册证”或注册人所在地工商行政管理机关签章的“商标注册证”复印件；被许可人需印制商标的，应出示商标许可合同文本；外国人或外国企业在中国印制商标应出示其所属国或地区的合法营业证明或身份证明；印制商标还应明确废次商标统一处理。商标印制单位应依照有关规定对商标印制委托人承印商标的审查，保证印制商标的合法性。

3.5.3. 商标印制违法的处理

对于商标印制问题，中国商标法实施细则仅作了原则规定，对非法印制或买卖商标标识的，由工商行政管理机关予以制止，收缴其商标标识，并可以根据情节处以非法经营额20%以下罚款。

对销售自己注册商标标识的，商标局还可以撤销其注册商标；属于侵犯商标专用权的，依照商标法有关规定处理。

3.6. 商标档案的管理

商标档案是在商标注册、使用和管理活动中形成的具有保存利用价值的纸质、声像、微缩、机读等形式或载体并被人们按一定规律保存起来的商标历史文献。

商标档案管理，是指围绕有关商标文件材料的收集、整理、鉴定、保管、利用等环节而开展的一系列活动，它是商标工作的基础，目的是为了维护商标历史的真实面貌。在于保护商标专用权、保护生产者、经营者、消费者的权益。

3.6.1. 商标档案管理的原则及特点

根据商标法规定的集中统一注册和分级管理原则，商标档案管理实行的是商标局统一管理商标注册档案，指导并监督各级工商行政管理局管理本辖区内的商标档案。商标管理的特点具有较强的专业性，不同于一般的文书档案；商标档案数量较多；商标档案具有法律效力，是保护商标专用权的可靠凭证；商标档案没有密级，可作信息交流，可按一定手续借阅。

3.6.2. 商标档案的内容及保存期

商标文件材料涉及范围较广、应予归纳的内容应包括商标图样、商标注册申请、商标变更注册申请、转让、续展注册申请等各种申请书件，商标许可合同文件、商标评审申请及裁决通知，查处商标侵权案件的材料，商标检索用的“商标公告”、“商标注册簿”、“商标注册人”索引、“商标注册用商品和图形国际分类”，商标管理方面的政策、法规等构成商标档案内容，这些内容根据不同情况有永久、长期、短期3种方式保存。这就要求商标档案管理要做好收集、整理、鉴定工作。

3.7. 保护注册商标专用权

经商标局审查核准的商标为注册商标，注册商标享有专用权。商标专用权的范围是指核准注册的商标和核定使用的商品为限，并在一定地域内、一定期间范围受法律保护。

保护商标专用权，是《商标法》的核心，是指国家运用法律手段制止、制裁各种商标侵权行为，以保护商标注册人对注册商标的所有权。

3.7.1. 侵犯商标专用权行为的表现形式

根据商标法的规定下列行为为侵犯注册商标权的行为，即侵犯商标专用权行为的表现形式：(1)未经商标注册人的许可，在同一种商品或者类似商品上使用与其注册商标相同或近似的商标；(2)销售明知是假冒注册商标商品的；(3)伪造、擅自制造他人注册商标标识或者销售伪造、擅自制造的注册商标标识的；(4)经销明知或者应知是侵犯他人注册商标专用权商品的；(5)在同一种或类似商品上，将与他人注册商标相同或者近似的文字、图形作为商标名称或者商品装璜使用，并足以造成误认的；(6)故意为侵犯他人注册商标专用权行为提供仓储、运输、邮寄、隐匿等便利条件的；(7)给他人的注册商标专用权造成其他损害的。

3.7.2. 假冒商标行为的表现

假冒商标是一种严重的商标侵权行为。假冒商标是指未经注册商标所有人许可，在同一种商品上使用与其注册商标相同的商标；销售明知是假冒注册商标的商品，构成犯罪的；伪造、擅自制造他人注册商标标识或者销售伪造、擅自制造的注册商标标识，构成犯罪的，可见假冒商标比一般的商标侵权行为情节严重，是故意的商标侵权行为。

3.7.3. 认定商标侵权行为的关键问题

商标侵权形式多样，情节各异。认定商标侵权与民法中对侵权行为4个构成要件有所区别，不存在主观上的

过错为构成要件，也不以是否存在损害事实为前提，只要行为人实施了法定侵权行为，即构成侵权。认定商标侵权，应以注册商标为准，不以实际使用为准；不以商标注册人使用时是否标明注册标记为前提，以商标的整体效果导致混淆，是否引起消费者误认、误购；不以商品质量的好坏等作为认定商标侵权的依据，以上是认定商标是否侵权的关键。

3.7.4. 对商标侵权行为的处理

商标侵权行为的处理机关，根据商标法规定是县级以上（含县级）的工商行政管理机关和人民法院，当事人可自行选择。但人民法院和工商行政管理机关处理商标侵权案件有所不同。要求处理商标侵权案件的当事人不同，人民法院必须是被侵权人起诉的案件，工商行政管理机关则是任何人包括一般消费者均可投诉。人民法院受理的案件是商标注册人起诉的，其他人没有起诉权，工商行政管理机关只要当事人提供侵权事实。人民法院受理的案件必须有明确的被告，工商行政管理机关被告不一定明确也受理。人民法院不告不理，工商行政管理机关主动查处商标侵权案件。

凡认为有商标侵权嫌疑，工商行政管理机关应予调查取证，调查时，可以行使以下职权：(1) 询问有关当事人；(2) 检查与侵权活动有关的物品，必要时，可以责令封存；(3) 调查与侵权活动有关的行为；(4) 调查与侵权活动有关的合同、帐册等业务资料，对工商行政管理机关履行职责时有关当事人应协助。

一旦认定商标侵权行为成立，工商行政管理机关可以采取下列措施制止侵权行为：(1) 责令立即停止销售；(2) 收缴并销毁侵权商标标识；(3) 消除现存商品上的侵权商标；(4) 收缴直接专门用于商标侵权的模具、印版和其他作案工具；(5) 采取前 4 项措施不足以制止侵权行为，或者侵权商标与商品难以分离的，责令并监督销毁侵权物品；(6) 侵权尚未构成犯罪的，可根据情节处以非法经营额 50% 以下或者侵权所获利润 5 倍以下的罚款，对侵权单位的直接责任人员可根据情节处 1 万元以下的罚款；(7) 商标注册人主张权利，要求赔偿经济损失的，可根据侵权人在侵权期间因侵权所获得的利润或者被侵权人在被侵权期间内被侵权所受到的损失而予以赔偿。

构成犯罪的由司法机关追究直接责任人员的刑事责任，处以 3 年以上 7 年以下有期徒刑并处以罚金。

4. 国际商标保护

随着国际贸易的发展，商标法律制度在国际领域不断得到发展。为了适应国际贸易迅速发展需要，规范商标权利和商标保护应运而生的国际多边条约，国际多边协定的成员国共同遵守的原则、准则、商标注册程序，成员国享受的权利和承担的义务，亦称国际商标保护。《保护工业产权巴黎公约》是国际商标保护的基本宪章。

4.1. 国际组织、国际多边条约

4.1.1. 国际商标组织

国际商标保护组织是指《世界知识产权组织》，该组织英文简称 WIPO，法语和西班牙语简称 OMPI[15]。该组织的前身是“保护知识产权联合国际局”。1967 年 7 月 14 日在斯德哥尔摩签订并于 1970 年 4 月 25 日生效的“建立世界知识产权组织公约”而正式成立的。该组织是一政府间组织，是为保护知识产权并促进世界各国之间在知识产权进行合作的国际组织，总部设在瑞士的日内瓦，1974 年 12 月成为联合国系统 16 个专门机构之一，总干事为该组织负责人。知识产权系指人类脑力劳动所创造出来的精神财富的专有权，主要包括两个部分：(1) 工业产权，即发明、商标、工业品外观设计，原产地名称方面的产权；(2) 版权，即文学、音乐、艺术、摄影、电影等作品及计算机程序软件各方面的产权。该组织截止 1994 年有 143 个成员国，中华人民共和国于 1980 年 6 月 3 日正式成为该组织成员国。

4.1.2. 保护工业产权巴黎公约

为了保证本国公民在国外有可能取得工业产权的保护，1883 年 3 月 20 日 11 个国家在巴黎签订了“保护工业产权巴黎公约”，并成立了国际联盟。它是世界范围内最早签订的一项保护工业产权的多边条约，简称巴黎公约，是国际工业产权保护的基本宪章，是国际保护工业产权方面的国际条约、协定的基础。该公约实质性条款有 3 个方面：(1) 国民待遇；(2) 优先权；(3) 共同规则。参加该条约的国家组成了保护工业产权巴黎同盟，亦称巴黎同盟。截止 1994 年底有 108 个成员国，中华人民共和国于 1985 年 3 月 19 日正式成为巴黎公约成员国。

4.1.3. 商标国际注册马德里协定

商标国际注册马德里协定签订于 1891 年 4 月 14 日，在西班牙首都马德里签订的，签订该协定的目的是建立由世界知识产权组织国际局统一管理的商标国际注册制度。该协定签订至今已有 100 多年历史，经过 6 次修订，现在实施的是 1967 年斯德哥尔摩文本。该协定截止 1995 年有 46 个成员国，中华人民共和国于 1989 年 10 月 4 日正式成为协定成员国。协定对巴黎公约成员国开放，协定规定在日内瓦国际局办理商标国际注册（包括服务标记）。

4.1.4. 马德里协定

商标国际注册马德里协定诞生一个世纪以来运行良

好。但由于协定规定的申请国际注册条件、驳回保护时限、工作语言、规费等这样那样的原因不能向更多的国家敞开大门，也不适应新出现的共同体商标体系，必需在协定的基础上补签一个议定书，1989年6月27日在西班牙马德里签订了议定书。议定书对协定作了必要的修改，如申请商标国际注册由原属国基础注册改为基础申请；12个月驳回保护改为18个月；工作语言单独法语改为英语、法语两种语言任选一种；收费增加国家可以收取单独规费等。中华人民共和国于1995年9月1日第四个国家递交加入书，使议定书正式生效，并于1996年4月1日正式实行。

4.1.5. 尼斯协定

尼斯协定是商标注册用商品和服务国际分类方法的协定，1957年6月15日在法国尼斯签订的，亦称尼斯协定。该协定于1961年4月8日生效，以后经过几次修订。

协定规定成员国采用共同的商品和服务分类办理商标注册，马德里协定成员国也必须采用共同的商品和服务分类办理商标国际注册，协定对巴黎公约成员国开放。该分类包括一个类目表，商品34类，服务8类，共42个类，基本按商品或服务的用途、原料划分的。协定还有一个字母顺序排列表11000项。

尼斯协定的目的是建立全世界统一的商标注册用商品和服务国际分类。虽然协定目前仅有37个成员国（包括中国），但实际采用尼斯分类法的约95个国家和地区，中国于1988年11月正式采用尼斯分类法，1994年8月9日正式成为尼斯协定成员国。

4.1.6. 维也纳协定

维也纳协定是商标图形要素国际分类的协定，1973年6月12日在奥地利维也纳外交会议通过。目的是建立一种由图形要素构成或带有图形要素的分类法。该图形要素分类只涉及商标本身与商品和服务名称没有任何关系，专门为检索商标而设立的，它将图形商标、文图并茂的组合商标、特种字体的商标划分为29个大类，约600个小类和3000个细目，个别还加以注释。该协定对巴黎公约成员国开放。协定目前仅有5个缔约国，但有27个国家采用该协定分类法，中国于1988年11月采用商标图形要素国际分类。

4.1.7. 商标法条约

商标法条约是在世界知识产权组织下于1994年10月在瑞士日内瓦制定，至今已有50个国家签字和欧洲共同体政府间组织。该条约目前尚未生效，条约生效条件是递交总干事5份批准加入书，目前只有乌克兰、摩尔多瓦两个国家递交了批准书。

“商标法条约”是一个程序性条约，它旨在简化商标申请和注册及维持的手续，如一份商标注册申请包含尼斯分类的多个类别；变更、续展不交回商标注册证；代理允许一份委托书运用多份申请并适用过去、现在、将来；放弃任何形式的公证认证；商标注册后有效期10年等。这种程序的简化必然受到申请人、商标代理人和商标主管当局的欢迎，因为它废除了一系列过去流传下来但已不合时宜的复杂的手续。

4.2. 商标国际注册

商标国际注册不是一般人理解的商标在外国注册并取得其专用权时就叫商标国际注册。“商标国际注册”是有特定含义的，是指根据1891年4月14日《商标国际注册马德里协定》及其《实施细则》的规定，在马德里联盟成员国之间进行的商标国际注册。一件国际注册商标可以在马德里联盟一个成员国得到保护，也可以在几个或所有成员国得到保护。根据1996年4月1日生效的商标国际注册马德里协定议定书申请注册的商标也亦称“商标国际注册”。

4.2.1. 逐一国家注册

商标在国际注册并取得专用权目前有两种渠道，一种是商标国际注册，另一种是逐一国家注册。它是在企业、事业单位、个人合伙等通过代理组织、或经销商或者其他方式，到一个国家一个国家办理商标注册。在中国未成为马德里联盟成员国之前到国际注册商标均是通过逐一国家注册的。逐一国家注册不仅过去，今后也还会起到相当作用。

申办逐一国家注册应注册国家和地区是否是巴黎公约成员国，是否与本国有商标互惠协议，是否按对等原则办理均是要考虑的问题。要选好商标代理人，应了解代理人的资讯、该国有关的法律等。

4.2.2. 申请人资格

申请人资格是指何人何机构有权申请商标国际注册。根据马德里协定规定，商标国际注册的申请人是马德里协定成员国的一个国民，或者在成员国中有住所，或者有真实的工商营业场所，任何一个自然人和法人都有权申请商标国际注册。3个条件并不要求申请人同时满足，而只需符合其中的一个条件就可以了。非马德里联盟国家的国民，自然人或法人无权申请商标国际注册。

4.2.3. 申请的条件

申请商标国际注册，必须首先取得该商标的国家注册，即必须获得国家主管局颁发的商标注册证，或者必须是已经取得国家主管局对该商标的初步审定公告。该项国际注册商标申请书中的内容与国家注册或初步审定的内容完全一致。即商标完全一样，商标所指定的商品完全

相同，申请人名称、地址亦相同。简而言之，商标国际注册必须以国家注册为基础，一般称为“基础国家注册”也称为“原属国注册”。没有这个基础，申请人就不能申请商标国际注册。

4.2.4. 申请方式

商标国际注册申请是商标在国际注册中必经的法定程序。申请人如想自己的商标在马德里联盟成员国中取得保护，应首先向其原属国（即基础国家注册）主管机关提出书面申请，再由原属国主管机关对其进行形式审查，加注日期并签字，一式两份。然后以挂号信方式寄往世界知识产权国际局统一办理国际注册。在中国申请商标国际注册，申请人应向国家工商行政管理局商标局提出书面申请，其申请时可以委托代理人代理，也可以直接到商标局填写申请书。填写的申请书式为中文书式，然后由商标局打印出一式三份相应的法文书式，其中一份法文书式和中文书式存档，另外两份寄往国际局。商标国际注册申请费用，根据申请书中申报的商品类别、商标的情况、商标的颜色、确定保护国家的数目等内容进行核算申请注册费用。

4.2.5. 申请书内容和要求

商标国际注册申请书内容包括以下几方面：(1) 商标原属国；(2) 申请人名称、地址，如有几个地址，应指出通讯地址；(3) 代理人的姓名和地址；(4) 商标在基础国家注册的申请日期、申请号、注册日期和注册号；(5) 要求优先权的，应注明第一次申请日期、申请号及国家；(6) 粘贴商标图样一张，其尺寸为 8cm×8cm，商标图样为彩色并要求颜色保护的应加说明；(7) 要求保护的商品和服务及其类别；(8) 指定马德里联盟保护的国家；(9) 要求保护的期限是 10 年或 20 年；(10) 商标类型，应注明是商品商标、服务商标、集体商标、证明商标等。填写申请书务必清晰、准确用打字机填写。

4.2.6. 驳回保护

驳回保护是指国际注册申请中指定保护的国家依其本国法律对申请保护的商标的驳回。驳回的法律依据是指定保护国家主管机关根据本国法律的规定，主要以该国商标法禁用条款和商标在先权利冲突驳回。向国际局声明驳回的时限最多为 1 年，即从指定该国保护之日起到声明驳回之时，不得超过 1 年，若超过 1 年，不得行使驳回权利，该申请自动保护。驳回保护可以部分驳回，也可以全部驳回，但要说明理由。国际局收到驳回声明后，及时将声明抄件寄送原国家主管机关、商标所有人和代理人。商标所有人或代理人不服声明，可以按驳回国家的法定程序进行申请。

4.2.7. 变更、转让、续展

申请商标国际注册，经国际局及有关成员国审查予以注册后可以变更、转让、续展。变更主要包括：(1) 领土延伸，即在未指定保护的国家申请保护，即称领土延伸；(2) 变更所有人名称及地址；(3) 删减商品和服务；(4) 撤销商标。

转让分为全部转让和部分转让，全部转让是指国际注册所有权的全部转让，部分转让是指商品和服务或部分国家所有权的转让。国际注册商标的转让不能转让给一个无权申请商标国际注册的人。

续展是指国际注册期满后继续注册。续展注册的内容与上一期注册的内容完全一致，期满前 1 年内申请续展，超过期限半年应交附加费。

国际注册商标的变更、转让、续展商标所有人需向所在国主管机关提出书面申请，缴纳规定的费用。

4.2.8. 效　力

商标国际注册的效力是指，自商标国际注册之日起，商标在有关成员国所得到的保护，与它在哪些国家直接注册所得到保护是完全一致的。效力分为商标国际注册的法律效力和商标国际注册的领土效力。

法律效力主要是指国际注册在被指定的有关成员国申请保护而未被驳回，在有关国家所得到的保护应视同直接得到这些国家注册保护，注册商标所有人享有其合法权益。

领土效力是指通过国际注册获得的保护如何扩展到有关的马德里协定成员国。只有协定成员国向世界知识产权组织总干事声明，商标所有人专门申请扩大到何成员国就可以领土延伸保护，否则受到领土限制。领土延伸是马德里协定赋予具有商标国际注册申请资格的人的一种权利，这种权利称之为给予本协定成员国民的同等待遇。

参考文献

[1] 世界知识产权组织编，高卢麟、汤宗舜等译，《知识产权法教程》，116 页，专利文献出版社，北京，1988 年。

[2] 欧万雄，孙晓峰著，《商标注册指南》，14 页，工商出版社，北京，1983 年。

[3] 国家工商行政管理局商标局编，《商标法规资料选编》，87 页，法律出版社，北京，1985 年。

[4] 同 [3]，93～109 页。

[5] 同 [3]，119～120 页。

[6] 同 [3]，121～141 页。

[7] 同 [3]，146～152 页。

[8] 同 [3]，37～51 页。

[9] 同 [3]，50～53 页。

[10] 同 [3]，1～8 页。

[11] 同 [3]，9～27 页。
[12] 《中华人民共和国商标法律法规汇编》，1～13 页，中国法制出版社，北京，1995 年。
[13] 同 [12]，256～258 页。
[14] 同 [12]，245 页。
[15] 国家工商行政管理局教材编写委员会编，《商标管理》，240 页，新华出版社，石家庄，1990 年。

shaojian

烧 碱 Caustic Soda; Sodium Hydroxide

吕彦杰 化学工业部中国化工信息中心(1.,2.,3.,5.,6.,9.)
吴正德 上海氯碱化工股份有限公司(4.1.,4.2.,4.4.,7.,8.)
随松瑞 上海天原化工厂(4.3.)

1. **概述** …… 15
2. **物理性质** …… 15
3. **化学性质** …… 17
4. **生产方法** …… 17
4.1. 电解法 …… 17
4.2. 苛化法 …… 17
4.2.1. 原理 …… 17
4.2.2. 主要设备与调节控制 …… 18
4.3. 液碱的生产 …… 18
4.3.1. 隔膜法电解液的蒸发 …… 18
4.3.2. 苛化液和离子膜法电解液的蒸发 …… 18
4.3.3. 50%隔膜碱的精制 …… 19
4.3.4. 碱液蒸发器的结构 …… 19
4.4. 固碱的生产 …… 20
4.4.1. 膜式法 …… 20
4.4.2. 锅式法 …… 20
4.4.3. 成型与包装 …… 21
5. **经济概况** …… 21
6. **产品质量与规格** …… 22
6.1. 产品标准与质量 …… 22
6.2. 产品规格 …… 22
7. **安全与贮运** …… 23
8. **工业卫生与环境保护** …… 23
9. **用途** …… 23
参考文献 …… 24

1. 概 述

烧碱学名氢氧化钠[1310-73-2],NaOH,分子量39.998,是一种脆的白色半透明结晶状固体。它对于人体组织有腐蚀作用,所以又称苛性钠、火碱。氢氧化钠不存在于自然界,但可从易得的原料大规模地制造,并有广泛的用途。氢氧化钠溶液是最古老的人造化学品之一,碳酸钠与煅烧过的石灰石在水溶液中的反应在古代就已知晓。

为了便于贮存和长途运输,氢氧化钠常加工成无水状态的整块固体(凝固在包装桶中)、片状或珠状形式。但实际使用的多为各种不同浓度的水溶液。

2. 物理性质

纯氢氧化钠的物理性质列于表1。

氢氧化钠曝露在空气中极易潮解,其浓溶液吸收二氧化碳后生成碳酸钠水合物晶体而重新固化。氢氧化钠

表1 纯氢氧化钠的物理性质[1]

性 质	数 值
相对密度(20℃)	2.130
密度(液态,350℃),g/cm³	1.77
熔点,℃	318,322±2
沸点(在101.3kPa),℃	1388
比热容(20℃),kJ/(kg·K)	1.48
折射率(在589.4nm)	
320℃	1.433
420℃	1.421
熔化热,J/g	167.4
晶格能,kJ/mol	737.2[2]
熵(25℃,101.3kPa),J/(mol·K)	64.45[2]
生成热 ΔH_f,kJ/mol	
α型	422.46
β型	426.60
从α到β型的转变热,J/g	103.3
转变温度,℃	299.6
生成自由能 ΔG_f(25℃,101.3kPa),kJ/mol	−379.5[2]

易溶于水，根据浓度的不同，生成含有1，2，3.5，4，5和7个分子H_2O的6种水合物。在运输或贮存氢氧化钠溶液时，必须加热或使用保温容器，因为有些水合物的熔点远高于0℃。浓的烧碱溶液稀释或固体氢氧化钠溶于水时，都会产生热量。图1和图2说明氢氧化钠的冰点与热焓数据。稀释浓的氢氧化钠溶液产生热量过多时，会使溶液的温度升高到超过沸点，所以稀释浓度>25%的氢氧化钠溶液时，必须特别小心，并须采取适当的冷却措施。

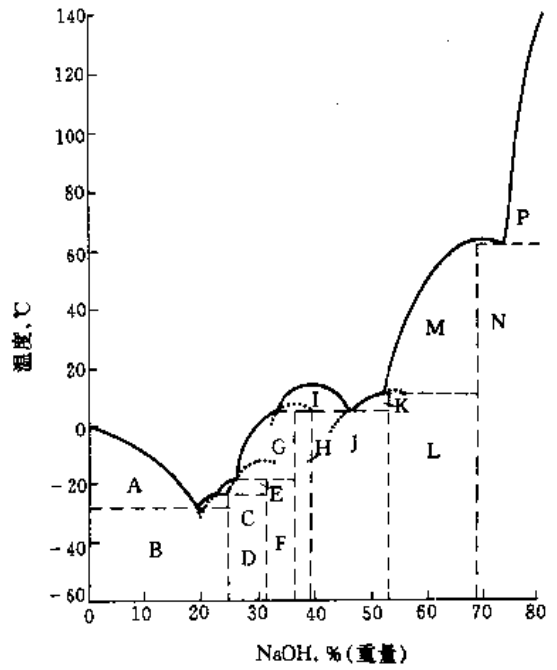


图1 氢氧化钠溶液的冰点[3]

A—冰；B—冰+$NaOH \cdot 7H_2O$；C—$NaOH \cdot 7H_2O$；D—$NaOH \cdot 7H_2O + NaOH \cdot 5H_2O$；E—$NaOH \cdot 5H_2O$；F—$NaOH \cdot 5H_2O + NaOH \cdot 4H_2O$；G—$NaOH \cdot 4H_2O$；H—$NaOH \cdot 4H_2O + NaOH \cdot 3.5H_2O$；I—$NaOH \cdot 3.5H_2O$；J—$NaOH \cdot 3.5H_2O + NaOH \cdot 2H_2O$；K—$NaOH \cdot 2H_2O$；L—$NaOH \cdot 2H_2O + NaOH \cdot H_2O$；M—$NaOH \cdot H_2O$；N—$NaOH \cdot H_2O + NaOH$；P—NaOH

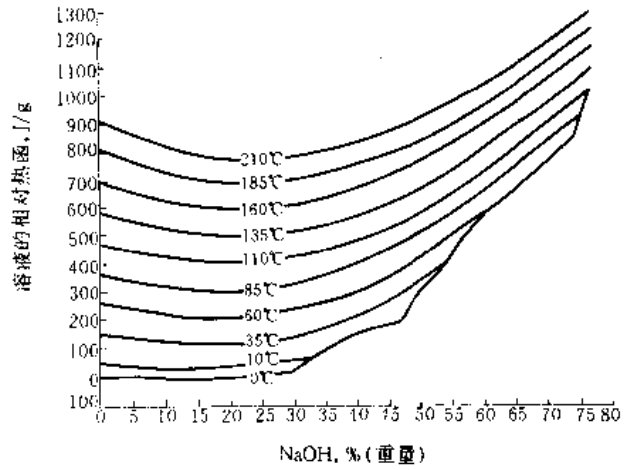


图2 氢氧化钠溶液浓缩时的热函（焓）

氢氧化钠对于水的高度亲合力引起水蒸气压的降低（例如，在30℃，50.3%（重量）NaOH可使水蒸气压降低到0.36kPa）。因此，氢氧化钠是一种很有效的干燥剂。氢氧化钠还易溶于甲醇和乙醇。

在不同温度下，氢氧化钠在水中的溶解度为：

温度，℃	10	18	30	40	53	64
NaOH，%(重量)	49.8	51.0	53.3	55.4	59.7	69.0

氢氧化钠在18℃时溶解热约为44kJ/mol。5%（重量）的NaOH溶液在20℃时表面张力为7.46cN/m，而35%（重量）溶液则为0.1N/m。1%（摩尔）NaOH溶液的表面张力在20℃时为7.43cN/m，当温度升高到90℃时，表面张力则减小到6.23cN/m。

较稀的氢氧化钠水溶液在15.6℃时的密度为：

NaOH，%(重量)	密度，g/cm³
2	1.022
4	1.045
6	1.067
8	1.089
10	1.111
12	1.134
14	1.155
16	1.177
18	1.201
20	1.222

较浓的氢氧化钠水溶液在20℃时的密度为：

NaOH，%(重量)	密度，g/cm³
20	1.219
30	1.328
40	1.430
50	1.525

氢氧化钠水溶液的沸点曲线如图3所示。在0%～60%（重量）NaOH浓度范围内，沸点随浓度的增加而升高，并呈线性关系如下：

NaOH浓度，%(重量)	5.9	23.1	33.8	48.3	54.6
沸点，℃	105	110	120	140	150

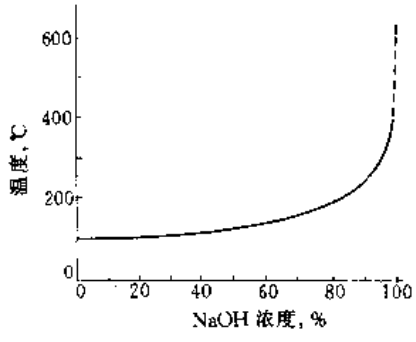


图3 $NaOH-H_2O$ 系统沸点曲线图[4]

3. 化学性质

氢氧化钠的水溶液是强碱性的。因此主要利用中和反应以生成钠盐。氢氧化钠与两性金属（Al，Zn，Sn）或其氧化物反应生成 AlO_2^-，ZnO_2^{2-}，SnO_3^{2-} 之类的配阴离子（complex anions）和 H_2（与氧化物反应生成 H_2O）。Al_2O_3 与 NaOH 反应是从铝矾土提取氧化铝的主要步骤：

$$Al_2O_3+2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2+H_2O$$

氢氧化钠与弱酸性气体如 H_2S，SO_2 和 CO_2 反应也能生成相应的盐类：

$$H_2S+2NaOH \longrightarrow Na_2S+2H_2O$$

$$SO_2+2NaOH \longrightarrow Na_2SO_3+H_2O$$

$$CO_2+2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

这些反应在工业上用于气体净化洗涤操作，除去杂质气体。

较重的金属离子在氢氧化钠水溶液中生成相应的氢氧化物沉淀。在氯碱工业操作中，这种反应用在盐水精制过程，以 $Mg(OH)_2$ 形式除去镁离子。在污染控制中，可除去其他重金属杂质。

有机酸与 NaOH 反应生成可溶性盐类。烧碱皂化酯类时，生成有机酸钠盐和相应的醇，如与甘油三脂肪酸酯反应时生成肥皂和甘油：

$$C_3H_5(RCOO)_3+3NaOH \longrightarrow 3RCOONa+C_3H_5(OH)_3$$

NaOH 的脱氯化氢作用在工业上也有广泛应用，例如由氯丙醇制取环氧丙烷，由纤维素和一氯醋酸制取羧甲基纤维素。

NaOH 与天然有机物的反应是很复杂的。这些包括废橡胶制品再生时棉花的溶解；淀粉的糊精化；棉花的精洗；植物油的精制以及牛皮纸制浆过程中除去木质素和半纤维素。纤维素与烧碱和一氯醋酸制取羧甲基纤维素钠盐的第一步反应类似于棉纤维物的丝光处理以及从黄原酸纤维素制备人造丝的第一步反应。

无水氢氧化钠与大多数物质的反应速度都很慢，例如在室温下它仅轻微地腐蚀 Fe、Mg、Ca、Cd 等金属，但随着温度升高，腐蚀率增大。许多贵金属如镍、银、金和铂即使加热也很少受氢氧化钠的腐蚀，特别是在排除氧化气氛时。无水的氢氧化钠并不与干燥的二氧化碳反应。

4. 生产方法

4.1. 电解法

氯化钠水溶液电解可制得氯和氢氧化钠两种主要化合物（此外还有氢），其工艺有水银法、隔膜法和离子交换膜（简称离子膜）法 3 种（见氯）。水银法和隔膜法都是在 19 世纪 90 年代实现工业化的。进入 20 世纪 70 年代以后，一方面是汞和石棉（制作隔膜的材料）对环境的污染越来越受到人们的关注，特别是在日本由于人们食用从受汞污染水体中捕获的鱼类而患了对人体健康造成极大伤害的水俣病，使全世界受到很大震惊；另一方面，节能、无污染的离子膜法电解工艺日趋成熟，1985 年首先在日本完全取代了水银法工艺。此后全世界新建的食盐电解装置大多采用离子膜工艺，原有装置也陆续更新改用这种先进的工艺。

4.2. 苛化法[5,6]

自 19 世纪中叶以纯碱和石灰为原料生产烧碱的苛化法问世以来，已有 100 多年的历史。到 19 世纪末食盐水溶液电解法制造氯气与烧碱投产，特别是在 20 世纪 50 年代以后，由于石油化工的发展，对氯的需求增加，氯碱工业发展很快，联产烧碱增长迅速，单纯以制造烧碱为目的的苛化法逐渐萎缩。但氯气需求的起伏往往与烧碱市场不同步，增减苛化法制造烧碱数量可以起到调节平衡作用。

4.2.1. 原理

苛化法制造烧碱的反应式如下：

$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NaOH+CaCO_3\downarrow$$

此反应基于 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 离子的低溶解度积可以使固态 $CaCO_3$ 从溶液中沉淀出来。在反应过程中氢氧化钠的浓度逐渐增加，由于共同离子效应，氢氧化钙的溶解度将逐渐减小，达到与碳酸钙溶解度接近而平衡。所以 Na_2CO_3 转化为 NaOH 是不完全的。在反应达到平衡时，溶液中的 $Ca(OH)_2$ 与 $CaCO_3$ 含量皆达最低值，平衡状态的可逆反应为：

$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons 2NaOH+CaCO_3(s)$$

此时溶液中 $Ca(OH)_2$ 与 $CaCO_3$ 极少。Na_2CO_3 与 NaOH 以溶解状态存在于苛化液中，反应的平衡常数 K 为：

$$K=\frac{[Na^+]^2\,[OH^-]^2}{[Na^+]^2\,[CO_3^{2-}]}=\frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \qquad (1)$$

$[OH^-]$ 及 $[CO_3^{2-}]$ 为离子浓度，实际上 $[OH^-]$ 代表烧碱浓度，$[CO_3^{2-}]$ 代表纯碱浓度。上式两端各除以 $[CO_3^{2-}]$，然后再开方，得式（2）和式（3）。

$$\frac{K}{[CO_3^{2-}]}=\frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]^2} \qquad (2)$$

$$\frac{\sqrt{K}}{\sqrt{[CO_3^{2-}]}}=\frac{[OH^-]}{[CO_3^{2-}]} \qquad (3)$$

上式 $\frac{[OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$ 表示反应达到平衡后苛化液中烧碱与纯碱

的浓度比率。设二者比值为 A，即

$$\frac{[OH^-]}{[CO_3^{2-}]}=A，则\frac{\sqrt{K}}{\sqrt{[CO_3^{2-}]}}=A \quad (4)$$

A 称为转化系数，即苛化率。$\sqrt{K}$ 不变时，欲达到高的苛化率，溶液中 Na_2CO_3 的浓度应尽量降低。

以 $[OH^-]$ 除式 (1)，得到

$$\frac{K}{[OH^-]}=\frac{[OH^-]}{[CO_3^{2-}]} \quad (5)$$

$$按\frac{[OH^-]}{[CO_3^{2-}]}=A，则\frac{K}{[OH^-]}=A \quad (6)$$

这说明反应终点的 NaOH 浓度低，苛化率也高。因此欲提高苛化率，控制反应物料的浓度很重要。

在实际生产中，一般 Na_2CO_3 开始浓度在 13%。Na_2CO_3 溶液太浓，苛化率低。溶液浓度低，苛化率虽然高一点，但蒸浓碱液消耗的蒸汽多。$Ca(OH)_2$ 过量一点有利于反应向右转移，能取得高的 NaOH 收率。

4.2.2. 主要设备与调节控制

主要设备有苛化桶、澄清桶、洗泥桶和真空滤泥机。苛化桶是供纯碱溶液与石灰乳反应用，为钢板制成锥形底的圆筒形设备。桶内有框式搅拌器使其充分混合，设备内加盘管加热器以提高反应温度，一般控制温度 88～90℃，苛化率接近 90%时反应结束。上层清液溢流出来，下部锥底部分沉淀物通过排泥口排出。澄清桶和洗泥桶都是内有 3 层隔板的圆筒形设备，中间安装转耙，设有互相垂直的长桨翼与短桨翼，控制其温度>80℃，经 3 层洗涤后的碱水溢流排出。真空滤泥机分离反应生成的泥浆，控制其真空度在 20～30kPa，洗水温度>90℃。经 1～2 次洗涤，其废泥 Na_2O 含量<1.1%，$Ca(OH)_2$ 含量<2.4%。

4.3. 液碱的生产

制取烧碱的方法主要有 4 种工艺：水银法、隔膜法、离子膜法和苛化法。从水银电解槽直接制得 50%左右的液碱即为商品。从离子膜电解槽可直接获得 30%～35%的纯净液碱，NaCl 在 0.01%以下，只须浓缩到 50%即成商品。苛化液含 NaOH 10%～12%，必须蒸发浓缩。隔膜电解槽生产的电解液一般含有 NaOH 10%～12%，NaCl 16%～18%，SO_4^{2-} 0.1%～0.6%，氯酸盐 0.03%以下。其特点是在蒸发浓缩过程中有 NaCl 晶体析出，当 NaOH 蒸发到较高浓度时还有 Na_2SO_4 析出。蒸发设备生产能力的大小，电耗和汽耗的高低，无一不与 NaCl 结晶过程有关。近代隔膜液碱的蒸发工艺十分重视 NaCl 晶体的生成和增长问题。

4.3.1. 隔膜法电解液的蒸发

隔膜电解槽流出的电解液中含氢氧化钠 10%～12%（重量），未反应的氯化钠 18%（重量）左右。许多现代化氯碱工厂自备热电站，利用其发电后的廉价蒸汽供蒸发使用。

通常使用三效蒸发工艺生产 50%（重量）的液碱，也有用四效蒸发工艺的。从蒸发器出来的浓碱经二段冷却到 23℃过滤，可以使 50%液碱成品达到含盐 1%以下。

前两效或二效的盐浆经旋液分离器增稠后与末效不增稠盐浆在离心机加料槽混合，成品冷却系统的盐浆也同时送入。在较浓碱液中析出的盐往往以三聚盐（$NaOH \cdot NaCl \cdot Na_2SO_4$ 或 $4NaOH \cdot 4NaCl \cdot 5Na_2SO_4$）晶体形式出现，为了有利于三聚盐的分解，回收其中的氢氧化钠，加料混合槽应控制 NaOH 浓度在 18%，温度在 76.5℃。混合好的盐浆再经增稠后进入一次盐分离机，分离并洗涤过的盐和硫酸钠晶体的混合物排入硫酸钠溶解槽，用 38℃水洗出硫酸钠，经增稠后送往二次离心机，将结晶盐和含硫酸钠盐水分离。结晶盐用蒸发冷凝液溶解后送化盐工序，含硫酸钠盐水送去回收或处理。

蒸发液碱的工艺操作及对其产生影响的因素如下。

(1) 液碱蒸发的特点是溶液沸点受浓度影响大，浓度高时沸点急剧升高。如浓度为 50%的液碱，在压力为 98kPa (1kgf/cm²) 时的升高值为 50℃。一般顺流蒸发不能达到这个浓度，而三效逆流在生蒸汽压力为 0.8～0.9MPa（绝对）时才能有效地获得 50%液碱。三效错流也能顺利生产。

(2) 在三效逆流的蒸发过程中，当 NaOH 浓度达到 35%以上时析出的三聚盐对蒸发操作带来十分不利的影响。这种结晶盐附着在传热面上和蒸发器内壁上，不但影响传热，而且盐垢一旦脱落，易使加热管堵塞，或使强制循环泵受损。它虽能及时用水清洗除去，却增加了蒸汽的消耗。为了减轻这种影响，必须严格控制精制盐水中的硫酸根浓度，以减少电解液带入蒸发器中的硫酸钠量，使盐水循环系统中夹带的硫酸钠循环量也降至最低水平。

(3) 在蒸发过程中烧碱的浓度提高，粘度增大，影响蒸发的传热系数。同样的碱浓度，它的粘度又随着温度的提高而降低。逆流工艺中的浓效就因为温度高，传热系数大，对生产有利。

(4) 碱溶液对设备及管道的腐蚀严重，往往影响正常生产，应根据碱液的浓度和温度条件选择蒸发设备的材料。镍是最佳材料，超纯铁素体不锈钢（含 Cr 26%～30%，Mo 1%～5%，C+N<150mg/kg 的 Fe-Cr-Mo 钢）在碱液中也有优良的耐腐蚀性。

4.3.2. 苛化液和离子膜法电解液的蒸发

Na_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$ 反应制成含 110～130g/L

(10%～12%)NaOH 溶液，其浓度受洗涤碳酸钙的水量影响。Na_2CO_3 制成 NaOH 的转化率为 88%～91%，如 NaOH 溶液中 Na_2CO_3 过高，则蒸发时会发生故障。用三效蒸发器进行浓缩，NaOH 浓度达到 22%～24%时其中的 Na_2CO_3 及 Na_2SO_4 开始析出；在 30%～33%时大部分析出；在 45%～50%几乎完全析出。析出物可在澄清器内沉降分离。

离子膜法生产的 NaOH 溶液浓度 30%～35%（重量），纯度很高，NaCl 和 Na_2SO_4 既微，又不含 Na_2CO_3。因此它的蒸发工艺简单，可以使用三效蒸发工艺，也可以双效蒸发浓缩到 50%。

4.3.3. 50%隔膜碱的精制

隔膜法的 50%烧碱液杂质较多，且呈紫蓝色，通常含 NaCl 1%～1.2%，$NaClO_3$ 0.1%～0.3%，还有 Fe_2O_3，SiO_2，Al_2O_3，Na_2SO_4，CaO，Na_2CO_3 等。为除去这些杂质和脱色就必须进行精制。如 ELTECH 系统公司的液氨萃取法[7]，50%碱液从萃取塔上部进入，而液氨从塔底进入，两者对流接触，在压力下使许多杂质进入液氨中。该法对 NaCl，$NaClO_3$ 去除率高，但是装置耗用昂贵的镍材，而且回收氨的工艺和设备比较复杂。PPG 公司的电解法则能把铁、镍、铝、铜沉积在多孔的炭阴极上[8,9]，典型的进料和产品分析数据如下（按无水 NaOH 基准，mg/kg）：

金属	进料	产品
铁	10.0	2.0
镍	3.0	0.2
铝	4.0	0.4
铜	0.2	0.1

炭阴极长期使月后需要用水和盐酸清洗，使它再生。

离子膜法制碱工业化以后，碱液的精制已不再需要。

4.3.4. 碱液蒸发器的结构

碱液蒸发器常用的型式有标准式、悬筐式、外沸式列文蒸发器，其效率均不佳。只有 Swenson 蒸发器为强制外循环式，而 Zaremba 为强制内循环式的传热效率较好。

Swenson 蒸发器[10]见图 4，由蒸发室、加热室，循环泵、淘析腿、旋流器等部件组成。碱液从淘析腿的底部进入，经一多孔板使碱液均匀向上流动，晶体盐则呈流态化悬浮，使排出盐的粒度比较大，有利于盐碱分离。大口径、低压降的旋流器借助于强制循环泵压差，使出料的碱液与晶体盐分离，碱液较清。在末效蒸发器顶上直接装有大气冷凝器，既减少压降，又节约了钢材和占地面积。

Zaremba 蒸发器见图 5，系由从上到下的蒸发室、加热室和液体箱 3 部件组成。在加热室的管板上和液体箱均设有分程导流管，在液体箱中导流管处装有轴流泵。因

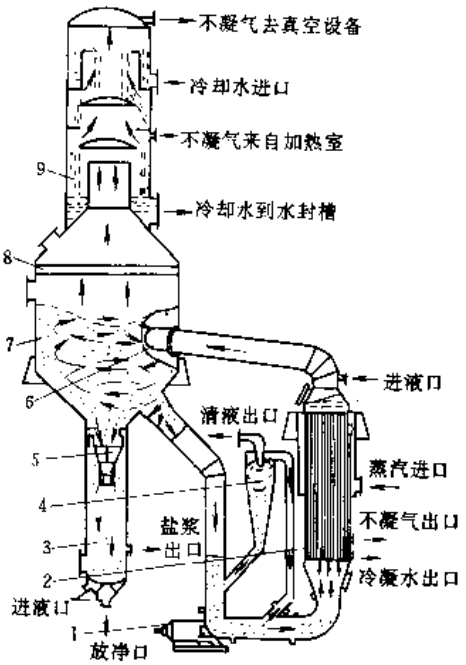


图 4　Swenson 蒸发器

1—循环泵；2—加热室；3—淘析腿；4—旋流器；5—进料器；6—循环管；7—蒸发室；8—丝网除沫器；9—大气冷凝器

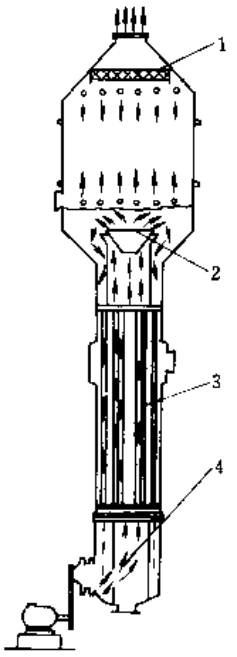


图 5　Zaremba 蒸发器

1—滤网；2—分布器；3—加热室；4—轴流泵

有分程导流管，使碱液从外围部分加热管中下降，并借助轴流泵推动进入中间部分的加热管向上导流，经倒锥形分布器，使气泡在蒸发室整个断面上均匀分布。加热室管程为两程，因此循环泵功率比一般循环泵减少一半。而且蒸发器结构紧凑，占地面积小。

强制循环蒸发器碱液在管内流速一般为1.8～2.5m/s。在此范围内传热系数较好。

4.4. 固碱的生产[11]

固体烧碱是由液体烧碱进一步加热蒸发脱水而得。其原料不论苛化法、水银法、隔膜法或离子膜法生产的液体烧碱均可以使用。工业发达国家烧碱生产总量的95%以液态（浓度48%～50%）商品形式直接销售。为了便于贮存和远途运输，并适应某些用户的特殊要求，大约占烧碱总产量的5%制成固碱。其制造工艺主要有膜式法和锅式法两种。

4.4.1. 膜式法

膜式法制造固碱的基本原理是使碱液在管内形成均匀膜状流动，管外以载体加热，将水分蒸发。其蒸发设备一般分为预浓缩器（又称升膜蒸发器）和浓缩器（又称降膜蒸发器）两段，也有分三段的。液碱经预热，自底部进入预浓缩器管内，夹套管间用蒸汽加热，蒸汽压力一般为0.3～0.4MPa，加热温度控制在140～150℃，真空度≥82kPa（≥620mmHg），出料碱温110℃。然后进入降膜蒸发器，碱液由上而下。为了达到碱液成膜均匀下降，有利传热，一般加装分配器。加热载体一般为熔融盐，以夹套传热，使碱液蒸出水分。熔融碱成品温度360～380℃。瑞士Bertrams公司的工艺可按日产量大小而决定其设备组合，如图6所示。

膜式法制造固碱的原料以苛化法、水银法或离子膜法生产的液碱为好，因为它们的氯酸盐含量较隔膜法的液碱低。氯酸盐在高温下容易分解生成新生氧而对镍管或高铬钢管起氧化腐蚀作用。隔膜碱在进入膜式蒸发管前碱液中加入适当的还原剂如蔗糖，可以缓解这种作用。蔗糖按NaOH重量的0.2%配制成10%～15%的糖液一并进入升膜管内，可以防止新生氧的产生。其化学反应如下：

$$C_{12}H_{22}O_{11}+8NaClO_3 \longrightarrow 8NaCl+12CO_2+11H_2O$$

$$CO_2+2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

膜式法的主要设备为升膜蒸发器、降膜蒸发器和熔盐炉。熔融盐一般为3种固体盐类混合配成的载热体，其配比为7%（重量）$NaNO_3$，40%（重量）$NaNO_2$，53%（重量）KNO_3。在熔盐槽内用电加热到180～200℃，即成熔融状，然后以重油或氢气燃烧加热使熔融盐温度维持在500～540℃。

4.4.2. 锅式法

锅式法制造固碱为间歇生产。熬碱用的蒸煮锅以铸铁制成，为了防止高温下烧碱腐蚀，铁中最好含Ni 1%～2%。目前中国一般采用的锅容积为11m³，每次一锅可生产固碱18t。由于铁锰被腐蚀溶于碱中，使浓碱呈棕红色（含Fe_2O_3）、紫色（含MnO_2）或蓝色（含Na_2MnO_4）。采用硝酸钠氧化，再用硫还原调色，静置后上层清液为成品，下层含沉淀者作为锅底碱处理。但在加料调色时要掌握好温度，熬碱温度一般不超过450℃，调色温度420～440℃。静置后用立式铸铁离心泵抽出，也可用含镍铸铁的泵，出碱温度为380℃。在操作使用铸铁锅时，每次出料后旋转一个角度，可以延长铸铁锅的寿命。其工艺流程如图7所示。42%或45%浓碱液进入高位槽1后，自流进入预热锅2，温度升高到130～140℃，以液下泵4送入熬碱锅3，升温到430～450℃。其间加调色剂硝酸钠和硫黄，然后静置出料装入固碱桶8内。加热燃料用煤、氢气或重油均可。锅式法制造固碱工艺简单、投资低，但能耗高、占地面积大是其缺点。中国也有在预热锅后串联降膜蒸发器生产固碱的工厂。

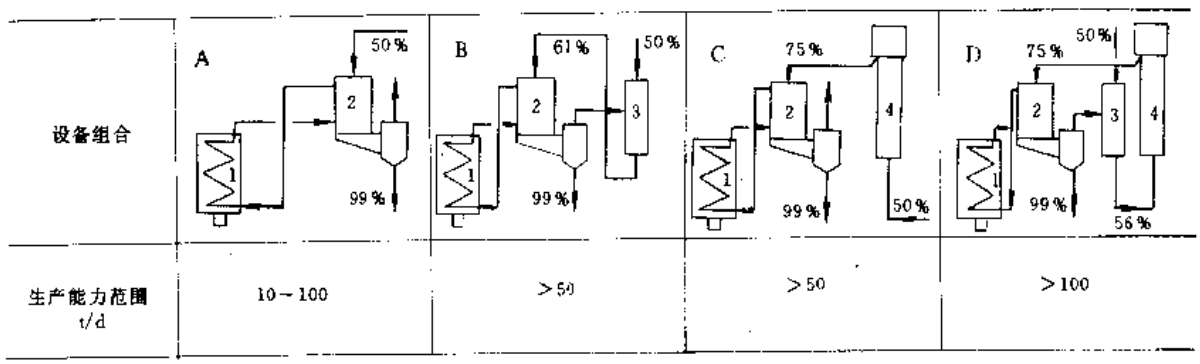


图6 Bertrams公司膜式固碱设备组合示意图

1—熔盐加热器组；2—浓缩器；3—预浓缩器；4—升膜蒸发器

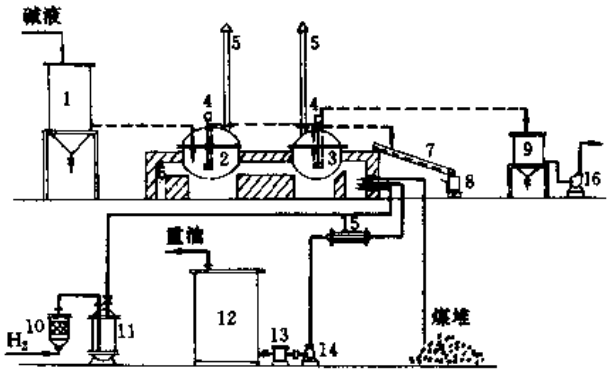


图 7　锅式蒸煮固碱工艺流程图

1—浓碱高位槽；2—预热锅；3—熬碱锅；4—碱液下泵；5—排气筒；6—烟道；7—碱流出槽；8—固碱桶；9—锅底碱贮槽；10—阻火器；11—氢气水封；12—重油贮槽；13　油过滤器；14—油泵；15—油预热器；16—锅底碱泵

4.4.3.　成型与包装

液碱经膜式法或锅式法浓缩成熔融状烧碱，分别以不同方式灌入桶内，称为桶碱。膜式法可直接装入放在称量小车上的铁桶内；锅式法用铸铁制液下泵打入铁桶内。这种碱使用时还要剖桶敲碎，很不方便，因此又有片状碱和粒状碱的商品。

片状烧碱是将熔融烧碱经回转冷却式片碱机成膜固化，用刮刀刨下成片碱，其厚度为 1.0～1.2mm，再经破碎、过筛，以传送带送往固定包装机密封包装，每袋 25kg。

粒碱主要靠造粒塔使熔融烧碱成粒状凝固。其工艺流程如图 8 所示[12]。熔融碱进入造粒塔顶上的喷头，喷成很小的碱滴，落下到底，温度降到 250℃，便凝结成碱粒。塔顶抽风机抽出气体中碱含量＜5mg/m³。塔底排出的粒碱，经回转冷却器冷却到 55℃，以斗式提升机送到料仓上的筛选机(图中未示)，过大的颗粒再溶解成液碱，返回预浓缩器。料仓和提升机内部均充满露点为－40℃的干燥空气，防止水分从大气进入粒碱系统。细粒及粗粒两种规格商品的造粒塔结构稍有不同。

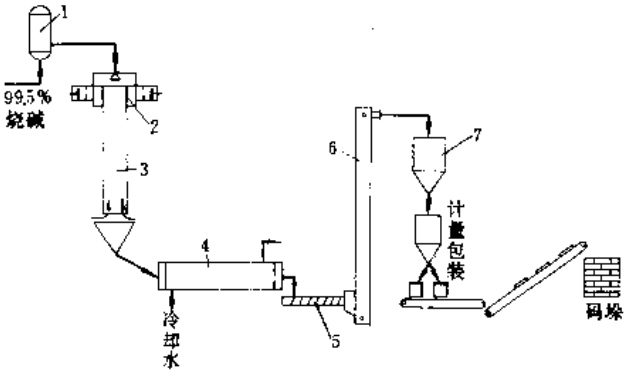


图 8　粒状固碱制造工艺流程

1—高位槽；2—抽风机；3—造粒塔；4—回转冷却器；5—振动输送机；6—斗式提升机；7—料仓

5.　经济概况

1993 年世界烧碱生产能力约为 48.12Mt/a（以 100% NaOH 计）。按地区划分：北美生产能力最大，其次顺序为西欧、亚太、东欧、南美、中东和非洲(见表 2)。

表 2　1993 年世界各地区烧碱生产能力

地　区	生产能力，10^4t/a	比例，%
北美	1483.3	30.8
西欧	1163.3	24.2
亚太	1085.6	22.5
东欧	750.1	15.6
南美	176.9	3.7
中东	94.7	2.0
非洲	57.8	1.2
共计	4811.7	100.0

1993 年世界烧碱总产量没有完整的统计数字。以 85%的生产能力运转率估计为 41Mt。就生产国家而言[13]：美国最多，为 11.68Mt；中国次之，为 3.885Mt；日本第三，为 3.777Mt；德国第四，为 2.985Mt。

在工业发达国家约有 40%以上的烧碱用于包括染料在内的化学品；纸浆与纸所用的烧碱约近 20%；其他方面包括化学纤维和洗涤用品等约占 20%；另有 10%左右剩余烧碱出口。发展中国家大部分烧碱用于造纸工业和制造洗涤用品，有的国家用于炼铝工业者较多。

1990 年美国消费烧碱 11.426Mt，其消费构成见表 3。欧洲消费烧碱 8.67Mt，其消费构成见表 4。

表 3　1990 年美国烧碱消费构成[14]

用　途	比例，%
有机化学品与化学加工	31.6
无机化学品	12.6
纸浆与纸	18.2
清洁用品	5.9
纤维	3.0
其他	15.5
出口	13.2
共计	100.0

表 4 1990 年欧洲烧碱消费构成[15]

用 途	比例,%
有机化学品	27.3
无机化学品	21.2
纸浆与纸	13.1
磷酸钠盐	7.1
纺织品	4.0
肥皂与洗涤剂	4.0
水处理	4.0
铝	3.0
其他	16.3
共 计	100.0

中国近年来烧碱的消费情况见表 5。

表 5 中国近年烧碱消费情况[16]

用 途	用量,10^4t/a	比例,%
轻工业		35～40
造纸	100～110	
肥皂、洗涤剂	>20	
调味品、食品	8～9	
化学工业		20～25
有机产品	33～35	
无机产品	15	
农药	10	
染料	12	
其他	4～5	
纺织工业	50～55	
其他行业	40～45	

6. 产品质量与规格

6.1. 产品标准与质量

中国工业用氢氧化钠的国家标准 GB 209 84 规定的主要技术指标见表 6。日本不同等级的烧碱标准列于表 7。

工业产品的实际质量往往不同程度地优于标准规定的指标。国外几种电解法液碱的典型数据见表 8,固碱的数据见表 9。中国苛化法固碱的纯度可达 98.5%以上,碳酸钠≤0.6%,氯化钠≤0.3%,硫酸钠也能达到 0.2%。

在几种生产方法中,水银法生产的氢氧化钠最纯,NaCl 和 Na_2CO_3 的含量都很低,但这种烧碱含有微量汞,不适合食品工业应用。离子膜法所产的烧碱,质量良好,近似水银法。隔膜法烧碱的主要缺点是 NaCl 和 $NaClO_3$ 的含量都偏高(特别是液碱中的 $NaClO_3$),不能用于某些工艺过程(如人造丝制造和多种有机工艺)。在有些国家中,无氯化物级烧碱一般称为人造丝级或化纤级烧碱,其消费量约占总量的 20%～30%。隔膜法烧碱即使经过精制,也不能使 NaCl 含量低于 0.03%(重量)。除了 NaCl 和 $NaClO_3$ 之外,隔膜法烧碱所含的 Si、Ca、Mg 以及硫酸盐等杂质也高。苛化法烧碱质量介于离子膜法和隔膜法之间。

6.2. 产品规格

为了满足不同消费用户的需要,并便于运输,商品烧碱一般多制成 3 种规格。

(1) 50%烧碱 这种浓度的烧碱在常温下可以保持液态,用户使用比较方便。

(2) 73%烧碱 将 50%的烧碱进一步浓缩到 73%,以减少水分,节省运输费用。这种 73%的烧碱产品贮存在有蒸汽或电力加热蛇管和保温衬里的贮槽内,使温度>62℃,以防止冻结。

(3) 无水烧碱(固碱) 50%或 73%烧碱在 400℃左右继续脱水制成无水烧碱。熔融态烧碱经泵送入回转结片机制成片状固碱,或通过造粒塔制成粒状烧碱。片状固碱的表观密度约为 0.9kg/dm³,粒状烧碱的表观密度>1kg/dm³。熔融的 NaOH 也可直接泵送到装桶站,灌入薄钢皮桶内,以便运输。

此外,中国有些氯碱企业由于受到蒸发器材质和使用蒸汽压力的限制,还在生产 30%或 42%的液体烧碱。但 30%液体烧碱含 NaCl 过多,用途有限,而且原盐耗损量大,正在逐步转换生产 42%或 50%液体烧碱。

表 6 中国工业用氢氧化钠国家标准,%

指标名称		固体氢氧化钠						液体氢氧化钠				
		水银法		苛化法		隔膜法		水银法	苛化法		隔膜法	
		1级	2级	1级	2级	1级	2级		1级	2级	1级	2级
氢氧化钠	≥	99.5	99.0	97.0	96.0	96.0	95.0	45.0	45.0	42.0	42.0	30.0
碳酸钠	≤	0.45	0.90	1.7	2.5	1.4	1.8	0.30	1.1	1.5	0.80	0.80
氯化钠	≤	0.08	0.15	1.2	1.4	2.8	3.3	0.04	0.80	1.0	2.0	5.0
三氧化二铁	≤	0.004	0.005	0.01	0.01	0.01	0.02	0.003	0.02	0.03	0.01	0.01

表 7　日本烧碱的国家标准，%

指标名称		固碱 JIS K 1202—1981				液碱 JIS K 1203—1981				化纤级液碱 JIS K 1204—1971①	
		1 级	2 级	3 级	4 级	1 级	2 级	3 级	4 级	1 级	2 级
NaOH	≥	98	97	96	94	45	45	45	45	45	45
Na_2CO_3	≤	2	2	2	2	1	1	1	1	0.3	0.4
NaCl	≤	0.15	1.0	2.8	3.2	0.1	0.5	1.3	1.6	0.07	0.40
Fe_2O_3	≤	0.005	0.005	0.008	0.008	0.005	0.01	0.02	0.03	0.003	0.005
SiO_2	≤									0.03	0.15
Al_2O_3	≤									0.02	0.04
CaO	≤									0.005	0.008

① 1983 年重新认可。

表 8　不同电解方法生产的液碱质量指标[17]，%

成　分	隔　膜　法		水银法	离子膜法
	未精制	精制		
NaOH	50.0	50.0	50.0	50.0
NaCl	1.0	0.025	0.005	0.005
Na_2CO_3	0.1	0.1	0.05	0.04
Na_2SO_4	0.01	0.01	0.0005	0.0001
$NaClO_3$	0.1	0.001	0.0005	0.001
SiO_2	0.02	0.02	<0.001	0.002
CaO	0.001	0.001	0.001	0.0001
MgO	0.0015	0.0015	0.0002	0.0001
Al_2O_3	0.0005	0.0005	0.0005	0.0001
Fe	0.0007	0.0007	0.0005	0.0004
Cu	0.0002	0.0002	0.00001	0.0001
Hg	无①	无①	0.00003	无①
NH_3		0.001		

① <10μg/kg。

表 9　电解法制造的固碱质量指标[18]，%

成　分	水 银 法	隔 膜 法
NaOH	99～99.5	98～99
NaCl	0.03～0.05	1～2
Na_2CO_3	0.2～0.4	0.65
Na_2SO_4	0.03	0.035
Ca	0.002	0.001
Mg	0.0005	0.0004
Fe	0.001	0.0006～0.0015
Al	0.001	0.0005
Ni	0.0002～0.0004	0.0002～0.0004
Hg	0.000001～0.00001	

7.　安全与贮运

烧碱的腐蚀性极强。液碱接触皮肤将引起灼伤，溅入眼中会引起失明或视力减退。吸入碱雾将使气管和肺部受到损害，甚至发生炎症。所以操作人员必须穿工作服，佩戴防护眼镜、防护帽和橡皮手套，穿橡皮长统靴或轻便靴。皮肤溅上烧碱应立即用大量水冲洗。溅入眼内先用水冲洗，再用硼酸水溶液洗眼。工作场所每层建筑面均应安装水冲洗器，以便随时使用。灼伤严重者冲洗后送医疗单位处理。

液碱一般贮存于碱贮槽中，设计施工时要重视地基基础。液碱槽使用一段时间后要测定地基沉降情况，防止倾斜，避免接口管道移位。液碱浓度＞42%，高温时会腐蚀碳钢贮槽，使成品含铁量增高，需采用不锈钢材质。液碱浓度＞42%的贮槽与运输槽车，均须保温，防止气温降低时液碱凝固。在液碱灌装槽车时，操作人员均应戴好防护用品。固体片碱、粒碱的包装、装卸时要轻装轻放，以防散包而危害人体。

8.　工业卫生与环境保护

由于烧碱是腐蚀性化学品，灼伤皮肤时产生刺痛。轻度中毒时发生咽喉刺痛、咳嗽、呼吸困难、恶心、呕吐、腹痛和眼结膜充血等现象。中度中毒时将出现角膜溃疡、皮肤红肿、剧烈头痛、头晕等症状。重度中毒者则可能导至昏迷、肺水肿，甚至死亡。车间空气中烧碱（换算成 NaOH）最高容许浓度为 0.5mg/m³。

制造烧碱的工作场所，地面水排放标准的 pH 值为 6.5～8.5。

9.　用　途

氢氧化钠是一种强碱性化工原料，在无机化学工业中用于制造各种钠盐和重金属氢氧化物，它还用于矿石的碱性浸提，以及调节各种反应溶液的 pH 值。

在有机化学工业中，使用氢氧化钠进行皂化反应，生产亲核的阴离子中间体（nucleophilic anionic intermediates）；对含卤化合物进行脱卤化氢（合成）反应；以碱熔法生产羟基化合物；从有机碱的盐类中生产游离碱。它还可以在许多有机化学反应中用作碱性催化剂。

在造纸工业，氢氧化钠溶液用于蒸煮木浆（除去木质素）。

纺织工业使用氢氧化钠溶液制造粘胶纤维。所用的氢氧化钠溶液必须仅含痕量的氯化物（人造丝级）。用氢氧化钠溶液处理棉织品（丝光处理）可以改善其表面光泽。

在洗涤用品工业中，氢氧化钠皂化油脂制造肥皂，与烷基芳烃磺酸反应生产洗涤剂的活性组分。此外还有相当数量的氢氧化钠用来生产作为洗涤剂组分的磷酸钠盐。

在炼铝工业中，氢氧化钠主要用来加工铝矾土，提取纯氧化铝。

自来水厂使用氢氧化钠溶液再生离子交换剂，供饮水净化和废水处理用。

氢氧化钠的其他用途包括配制电镀液，天然气与石油精炼的脱硫，在氰化法提取黄金时减少化学损耗，以及处理酸性废气和废水。在食品工业中，氢氧化钠用于脱脂、清洗以及马铃薯去皮。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 4th ed., vol. 1, p. 994, 1991.

[2] Weast, R. C. (ed.), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 67th ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Fla., 1986～1987.

[3] "Chlorine Manual", The Chlorine Institute, Washington, D. C., 1986.

[4] "Ullmann", 5th ed., vol. A24, p. 345, 1993.

[5] 侯德榜，《制碱工学》，下册，733～753页，化学工业出版社，北京，1960年。

[6] 李祉川等，《纯碱工业》，337～345页，化学工业出版社，北京，1990年。

[7] ELTECH SYSTEM Corporation, "Caustic Purification System", 1985.

[8] Carlson, G. A., "Porous Cathode Cell for Metals Removal from Aqueous Solution", Paper Presented at the Electrochemical Society Meeting, May, 1972.

[9] US 3650925(1972), Carlson, G. A..

[10] 魏宗胜，氯碱工业，专辑(1)，9～14(1987)。

[11] 方度、蒋兰荪、吴正德主编，《氯碱工艺学》，322～345页，化学工业出版社，北京，1990年。

[12] 化学工业出版社编，《化工生产流程图解》，上册，增订2版，150页，化学工业出版社，北京，1984年。

[13] 陈晓霞，中国氯碱，(5)，1(1995)。

[14] Chin Yu-Ren, "Process Economics Program", Report no. 61D, pp. 3～35, SRI International, Menlo Park, Calif., 1992.

[15] 同[4], p. 352.

[16] 同[13], (5), 3(1995)。

[17] 同[4], vol. A6, p. 456, 1986.

[18] 同[4], p. 351.

shaoshi cailiao

烧蚀材料 Ablative Materials

郭 正 中国航天工业总公司北京材料工艺研究所

1. **概述** …… 25
2. **防热机理及应用** …… 26
2.1. 防热机理 …… 26
2.2. 烧蚀材料的应用 …… 27
2.2.1. 烧蚀防热应用 …… 27
2.2.2. 烧蚀材料选择 …… 27
2.2.3. 烧蚀材料评价 …… 28
2.2.4. 烧蚀防热结构 …… 28
3. **烧蚀防热材料** …… 28
3.1. 石墨 …… 28
3.2. 碳-碳复合材料 …… 29
3.2.1. 制造工艺 …… 30
3.2.2. 性能 …… 32
3.2.3. 应用 …… 33
3.3. 高硅氧-酚醛复合材料 …… 33
3.4. 碳-酚醛复合材料 …… 34
3.5. 低密度烧蚀材料 …… 35
3.6. 其他烧蚀防热材料 …… 37
3.6.1. 高硅氧-聚四氟乙烯 …… 37
3.6.2. 石英玻璃及三向石英 …… 37
3.6.3. 碳-石英 …… 37
参考文献 …… 38

1. 概 述[1]

烧蚀一词很早以前就被天文学家用来描述陨星进入地球大气层时的侵蚀和碎裂现象。人们夜晚看到的天空流星，就是由陨落的高速天体粒子与大气相互作用而产生的强热白炽轨迹。大多数陨星在到达地球表面之前便碎裂、气化和烧毁了，少数到达地面的陨石，是由于它们初始尺寸大、有利的化学组成和再入轨道，所以落到地面的陨石大都带有明显的烧蚀特征。

自50年代末以来，烧蚀技术在宇航领域得到了应用和发展。这里，烧蚀是指当飞行物体（如导弹、航天器）再入大气层时在热流作用下，由热化学和机械过程引起的固体表面的质量迁移（材料消耗）现象。烧蚀材料又称烧蚀式防热材料，这种材料在热流作用下发生分解、熔化、蒸发、升华等吸收热能的物理和化学变化，借助材料自身的质量消耗带走大量热能，阻止热流传入结构内部达到防热目的。导弹和航天器再入大气层时，处于严重的气动加热环境中，温度急剧升高。洲际导弹如以马赫数20～25再入大气层，头部驻点温度可高达8000～12000℃，如不采取特别的防热措施，任何材料的弹头都会在空中烧毁。因而解决再入防热问题成为发展中、远程导弹的一项关键技术。由于烧蚀材料的发展和应用，洲际导弹才有可能再入大气层命中目标，载人飞船和航天飞机才有可能安全返回地面。当今，烧蚀材料的研究与开发已经成为一个新兴的化工领域。

最早采用的烧蚀材料是60年代初用于中程导弹头部和宇宙飞船返回舱的石棉-酚醛和玻璃-酚醛增强塑料（玻璃钢），80年代以来，在远程导弹和固体火箭发动机喷管中广泛应用的是碳-碳、碳-酚醛和高硅氧-酚醛复合材料。虽然也曾采用过石墨、聚四氟乙烯（特氟隆）等单一材料作烧蚀材料，但大多数烧蚀材料是复合材料。至今，烧蚀防热仍是火箭技术的主要防热方法，烧蚀材料仍然占有重要地位。

烧蚀材料按烧蚀机理分为升华型、熔化型和碳化型3类。升华型烧蚀材料主要是利用材料在高温下升华气化吸收热量。其代表性材料有聚四氟乙烯、石墨、碳-碳复合材料。石墨和碳-碳复合材料还是一种辐射系数较高的材料，在升华前有着强烈的辐射散热效应，又称辐射-升华型烧蚀材料。熔化型烧蚀材料主要是利用材料在高温下熔化吸收热量，并利用熔化形成的液态层阻塞热流向结构内部传递。其代表性材料为石英、高硅氧等玻璃类材料。它的主要成分是二氧化硅，例如高硅氧玻璃内含二氧化硅96%～99%。二氧化硅在高温下熔化生成粘度很高的液膜，具有抵抗高速气流冲刷的能力，从而阻塞热流

并通过熔化、蒸发吸收热量。碳化型烧蚀材料主要是利用高分子材料在高温下热解碳化吸收热量，并利用形成的碳化层辐射散热和热解气体阻塞热流达到防热目的。其代表性材料为纤维增强酚醛树脂基复合材料，酚醛树脂具有成碳率高、碳层强度高、工艺性好等优点。

2. 防热机理及应用[1~5]

2.1. 防热机理

烧蚀材料的防热机理涉及到一系列物理、化学反应过程，包括热容吸热、热解吸热、熔化吸热、升华吸热、化学反应吸热及热阻塞效应等一系列质能交换过程。烧蚀过程取决于烧蚀材料特性和环境特性。不同的烧蚀材料在不同的热流条件下，其烧蚀机理不完全相同，很难用一个物理模型反映其质能关系的变化。但是烧蚀防热材料的防热机理都有一个共同特点，那就是在工作过程中伴随着质量流失。

图1为高硅氧-酚醛烧蚀模型，它描述了航天器防热设计中常用的碳化型烧蚀材料高硅氧-酚醛的防热机理。

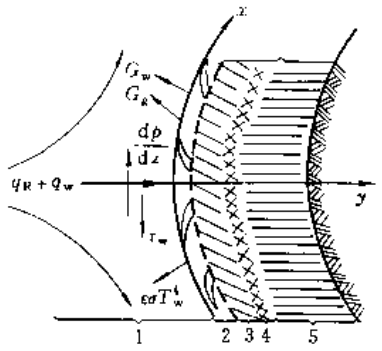


图1 高硅氧-酚醛烧蚀模型[4]

1—边界层（附面层）；2—液态玻璃层；3—碳化区；4—热解区；5—原始材料区；q_R—辐射热流；q_w—对流热流；G_w—表面质量损失率；G_g—气体冷却剂流量；τ_w—切线方向的应力；dp/dx—沿 x 方向压力变化；ε—辐射系数；σ—波尔茨曼常数；T_w—表面温度，K

当航天器以极高的速度穿越大气层返回地面时，由于它对前方空气的压缩及与周围空气的摩擦，一部分动能转变成空气(附面层)的热能传给航天器的表面。假设，航天器表面为高硅氧-酚醛复合材料。随着航天器表面的加热，表面温度开始上升。在升温过程中，依靠材料本身的热容吸收一部分热量，同时通过固体热传导作用向材料内部导入一部分热量，另外通过表面辐射又向大气中散射出一部分热量。只要表面温度低于材料的热解温度，这一过程将持续下去。

随着表面温度的继续升高，材料开始热解和碳化，同时沿着厚度方向产生一个梯度很大的温度场。由于材料在不同温度范围内的物理化学行为不同，在材料内部会产生几个状态不同的区域：原始材料区、热解区、碳化区和液态玻璃层（图1）。

原始材料区：当材料温度低于酚醛树脂的热解温度时，材料本身热容吸热和向内部材料导热，不发生化学变化。

热解区：当材料温度高于酚醛树脂的热解温度时，酚醛树脂处于不断的热解过程中，并吸收大量热量(约为360kJ/mol)，逸出大量热解气体，主要成分有氢气［约54%（摩尔)］、苯酚［约2.5%（摩尔)］，以及甲苯酚、一氧化碳、甲烷和水等[5]。温度进一步升高，达到树脂碳化的温度，则产生多孔的焦炭残渣。热解区是个不稳定区，其内边界温度为树脂热解温度，外边界温度为树脂碳化温度，这两个边界均以一定的速度向原始材料内部不断移动。在热解区内发生的热现象有树脂的热解吸热、固体碳与热解气体的热容吸热和固体导热。

碳化区：当材料温度高于酚醛树脂的碳化温度时，树脂热解过程基本完成，有机物分解完毕，剩下稳定的多孔碳层。由热解区生成的热解气体通过多孔碳层流向表面。由于碳层的主要成分是碳，其熔点、升华温度很高，碳层多孔，热导率很小，构成了一层高温隔热层。在碳化区内发生的热现象有固体碳及热解气体的热容吸热、固体传导和可能发生的热解气体二次裂解及碳-硅反应等化学反应伴随的热现象。

液态玻璃层：对于高硅氧-酚醛材料，当温度继续升高时，高硅氧玻璃纤维开始熔化吸热，并在碳化区上面形成液态玻璃层，它依靠自身的粘度滞留于碳层表面，起着保护碳层的作用，阻止碳层与附面层中的炽热空气发生燃烧反应。向各处流动的液态玻璃层流入多孔碳层内部，随之带走一部分碳粒子，碳粒子本身又对玻璃熔体的流动产生影响。液态玻璃层继续吸收附面层的气动热，使自身温度继续升高，粘度下降，随后在高速气流的冲刷下流失并带走大量的热能。

当热解气体穿过碳化区和液态玻璃层向外引射时，把大量热量带入附面层，并阻止附面层中的氧气透过液态玻璃层与碳层发生氧化反应。

在高温条件下，当热解气体穿过碳化层和液态玻璃层时可能会发生下列化学反应：

$$SiO_2 + H_2 \longrightarrow SiO + H_2O$$
$$H_2O + C \longrightarrow CO + H_2$$
$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$
$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$$

最有意义的是碳-硅反应，碳-硅反应时每消耗1g碳

约能吸收 17kJ 热能[5]：

$$SiO_2(s)+3C(s)\longrightarrow SiC(s)+2CO(g)\qquad \Delta H_{2000}=556kJ$$

$$SiO_2(s)+2C(s)\longrightarrow Si(l)+2CO(g)\qquad \Delta H_{2000}=667kJ$$

$$SiO_2(s)+C(s)\longrightarrow SiO(g)+CO(g)\qquad \Delta H_{2000}=615kJ$$

上述化学反应以及材料表面的氧化燃烧反应都引起材料的质量消耗，由化学反应引起的材料质量消耗称为化学烧蚀。上述化学反应激烈时，一氧化碳的气压相当高，足以从碳化层中逸出，与其他烧蚀产物一起喷射入附面层，其所形成的压力与气动力的耦合作用（压力梯度与剪切力的联合作用）会导致碳化层的碎裂并在气流作用下流失。这种未能完成预期的热能吸收效果由于机械作用而提前发生的材料质量消耗现象，称为机械剥蚀。机械剥蚀的存在，增大了材料的烧蚀率，降低了材料单位质量的有效烧蚀热，在防热设计时应尽量减少和避免。

2.2. 烧蚀材料的应用

2.2.1. 烧蚀防热应用

烧蚀防热是导弹弹头和返回式航天器（如宇宙飞船、返回式侦察卫星与科学实验卫星）防热结构中重要的防热形式。它的特点是：烧蚀防热结构适应流场变化能力强，工作不受热流密度的限制，当外界流场热流密度条件不确定时，烧蚀防热设计可以作到高可靠性。另外，随着新型烧蚀材料的开发和烧蚀材料密度的降低，烧蚀防热结构的质量面密度日益减小。有效载荷质量的降低会大幅度提高导弹和航天器的射程，增大起飞质量，有效地利用运载火箭能力，产生巨大的效益。质量和安全可靠性使烧蚀防热在一次性使用的再入航天器中成为最主要、最广泛的防热形式。尤其是对于极高热流密度和极高焓值的苛刻气动环境下，目前烧蚀防热是唯一实用的防热方式。烧蚀防热最主要缺点是一次性使用，有时带来昂贵的成本。

2.2.2. 烧蚀材料选择

从防热设计的观点出发，希望烧蚀材料具有以下热物理性能：① 材料密度小、热导率低、比热容大；② 低的热解温度，高的热解热；③ 气化份数高，能产生较高的热解气体注入附面层；④ 热解气体具有高的比热容；⑤ 热解后生成理想的碳层，即热导率低、辐射系数大、能抗气动冲刷；⑥ 升华型烧蚀材料应具有高的升华热。熔化型烧蚀材料生成的液膜应具有较大粘度。

作为烧蚀材料除必须具有良好的烧蚀防热性能以外，还必须同时具有一定的力学性能和抗热震性能，使其在气动环境下仍能保持结构的承载能力和气动外形的完整性。

上述热物理性要求有些是相互矛盾的。例如，随着材料密度的降低和气化份数的增加，必然带来碳层的疏松和强度的降低，在气流作用下会产生严重的机械剥蚀，引起烧蚀量增大和背面温度的上升。研究表明，当树脂基复合材料作为烧蚀材料时，最佳树脂含量为 30%～40%。所以，要根据使用环境的具体要求，进行综合选材设计。

由于导弹和航天器再入环境的多样性，不可能由一种材料来满足所有防热设计要求，对执行不同任务的不同飞行器要选用不同的材料，而且同一飞行器的不同部位也需采用不同材料。

目前，已很少选用单质材料作烧蚀防热材料，通常都以复合材料的形式应用，相继研制应用的有树脂基复合材料、碳基复合材料和陶瓷基复合材料。

树脂基烧蚀防热材料有玻璃-酚醛、高硅氧-酚醛、碳-酚醛和以不同树脂（或硅橡胶）为基体的低密度烧蚀材料。其中玻璃-酚醛和高硅氧-酚醛属于碳化-熔化型烧蚀材料，适用于中等焓值和中等热流的工作环境，可用于中程导弹弹头和中等推力的固体火箭发动机喷管。碳-酚醛属于碳化-升华型烧蚀材料，适用于能发挥升华效应的较高焓值和较高热流的工作环境，可用于远程导弹弹头和高性能固体火箭发动机喷管。低密度烧蚀材料既利用了树脂基体的热解性能，又通过加入空心小球填料显著提高了材料的隔热性能，适用低压高焓、低热流和长时间的再入航天器。树脂基介电-防热材料有高硅氧-聚四氟乙烯，它属于升华-熔化型烧蚀材料，烧蚀过程中不生成碳，具有良好的透波性能，烧蚀性能与高硅氧-酚醛相匹配，用作中近程导弹弹头天线窗口材料。

碳基烧蚀防热材料指多晶石墨和碳-碳复合材料，属于升华型烧蚀材料，适用于高压高焓、高热流的严峻环境，用作远程导弹的端头和固体火箭发动机的喉衬及喷管扩散段。

陶瓷基烧蚀防热材料有碳-石英，属于熔化-升华型烧蚀材料，其使用特性大体上与碳-酚醛相当，可用作远程导弹的端头。介电防热材料多为陶瓷基复合材料，有石英玻璃、三向石英-二氧化硅和穿刺高硅氧-二氧化硅，均属熔化型烧蚀材料；生成的液膜具有较高粘度，并能继续保持透波特性。石英玻璃可与玻璃-酚醛、高硅氧-酚醛匹配使用，用于中远程导弹弹头。三向石英-二氧化硅、穿刺高硅氧-二氧化硅可与高硅氧-酚醛、碳-酚醛匹配使用，用于远程导弹弹头。

不同的烧蚀材料所适应的热环境不同，在一种加热条件下性能很出色的防热材料，在另一种加热条件下可能完全不能适应。例如，玻璃-酚醛及高硅氧-酚醛都曾是中远程导弹的主要防热材料。这类材料在烧蚀过程中会

在表面形成一层粘性液膜起着保护碳层的作用。然而在卫星、飞船的再入条件下，由于热流密度低，不足以使无机纤维熔化形成液膜，而另一方面作为基体材料的酚醛树脂则不断地热解碳化。这样一来，玻璃纤维及高硅氧纤维就会失去树脂的支持而使材料开裂，造成严重的热破坏。这类材料的密度及热导率又比较大，所以随着加热时间的延长，背面温升会迅速升高。对于那些隔热性能在防热设计中起主导作用的航天器来说，这类材料是不适用的。与此相反，一些有机纤维增强的酚醛塑料如涤纶-酚醛，在高热流、高气动剪力条件下，由于碳层疏松、机械剥蚀严重，根本无法使用，然而在返回式卫星中却是一种成功应用的典型烧蚀材料。

烧蚀防热材料的缺点是一次性使用。随着导弹与航天技术的发展，促进了防热材料与工艺的发展，除了提高材料的耐烧蚀性能之外，正在向多功能化和重复使用的方向发展，如抗烧蚀-抗侵蚀-抗核爆材料、结构-防热一体化材料。1981年4月，美国“哥伦比亚”号航天飞机首航成功，说明人类已经掌握了辐射防热结构的设计与制造技术，航天飞机防热系统所使用的已经不是一次性使用的烧蚀材料，而是可多次重复使用的热结构材料抗氧化碳-碳和陶瓷防热瓦。

2.2.3. 烧蚀材料评价

烧蚀材料防热性能的综合比较是通过烧蚀试验来完成的。把各种烧蚀材料制作成烧蚀试样或模型，在同样的热流密度、比热焓和压力参数下，用等离子电弧加热器或在发动机燃气流下，对试样或模型进行加热。试验状态分驻点烧蚀和非驻点烧蚀两类。记录试样或模型的表面温度、背面温升及试验前、后的长度、质量，求得材料的线烧蚀率和质量烧蚀率。

反映材料综合防热能力的参数有两个：有效热容 E_{eff} 和有效烧蚀热 H_{eff}。

有效热容是指试件背面温升达到某一预定值（如150℃）时，试件接受的总加热量与试件面密度之比，其计算公式为：

$$E_{eff}=\frac{q_c \cdot \Delta t}{w}$$

式中 Δt——试件背面温升达到预定值时的加热时间，s；

q_c——冷壁热流密度，W/m^2；

w——试件面密度，kg/mm^2（$w=m/A$）；

m——试件质量，kg；

A——试件截面积，mm^2。

由公式可看出，在同样热流密度和试件面密度下，背面温升达到同一预定值时所需时间的长短直接反映着 E_{eff} 的大小。对隔热性能在防热设计中起主导作用的航天器来说，E_{eff} 是相对评判材料防热性能的重要依据。

有效烧蚀热是指同样的热流密度和加热时间下，试件接受的总加热量与试件在试验过程中总的质量损失之比，其计算公式为：

$$H_{eff}=\frac{q_c \cdot t \cdot A}{\Delta m}$$

其中，Δm 为试验前、后试件的质量变化。H_{eff} 只表示损失单位质量的材料所耗散的气动加热量，它与材料的隔热性能关系不大。因此，H_{eff} 对加热时间短、热流密度大、材料烧蚀性能在设计中占主导地位的再入飞行器，如再入弹头，才具有实际意义。

目前，地面的烧蚀试验还不能完全模拟再入环境和了解模型尺寸效应。因此，只有把地面试验结果与飞行试验数据相关连，进行全面的烧蚀物理分析，才能最终评价烧蚀材料。

2.2.4. 烧蚀防热结构

通常采用两种烧蚀防热结构，一种是直接由纤维增强复合材料制成的烧蚀防热结构，如弹头端头帽、锥面防热层、固体火箭发动机喷管等；另一种烧蚀防热结构，其基本结构是玻璃钢蜂窝，而蜂窝里的空间填满了有机树脂、空心微球和短纤维的混合物，这就是低密度烧蚀材料结构，如宇宙飞船返回舱的防热结构。这种烧蚀防热结构适宜在较低热流下长时间加热条件下工作，防、隔热效果明显，而前一种复合防热材料能很好地抵抗超高热载和动载，但在长时间较小气动载荷加热条件下，防、隔热效率较差。

在选择烧蚀材料时，除了考虑材料的防、隔热性能以及材料在空间环境下的工作行为以外，必须考虑材料结构工艺性能。经验证明，材料的防、隔热性能通常只影响设计的先进性，而材料的结构工艺性能，尤其是烧蚀材料与基本结构材料间的相容性，将影响防热结构工作的成败，必须予以特别重视。例如，返回式航天器在轨道段运行过程中，会遇到±100℃温度的交变环境。烧蚀材料在低温下的拉伸破坏是烧蚀防热结构破坏的主要形式，破坏的主要原因是温差热应力。因此，在设计选材时要充分考虑烧蚀材料与承力结构之间的热匹配问题，要求烧蚀材料具有：① 尽可能接近于承力结构材料的线膨胀系数和稳定的结构尺寸；② 较低的脆-塑转变温度，以使烧蚀材料在轨道运行或星际飞行的低温环境下仍能保持一定的延伸率，不致产生机械破损。

3. 烧蚀防热材料[2,6-9]

3.1. 石 墨

石墨（本文指人造石墨，见碳 3. 石墨）作为烧蚀材料在宇航方面早已得到应用。60年代初期研制的液体运载火箭发动机就采用了石墨制作燃气舵。在宇航方面

应用的石墨材料应首推 ATJ-S 石墨，这种宇航石墨是美国联合碳化物公司 70 年代研制成功的一种高应变石墨，曾用作美国远程导弹的端头。中国研制了 KS-8、KS-9、TSJ-1、T704 石墨。其中 KS-8、KS-9 石墨用挤压成型法制造，TSJ-1 采用挤压后再等静压成型，T704 石墨则用模压成型。后期为提高抗断裂应变和抗热震性能，又研制成 NDG 等石墨新品种，使拉伸应变提高到 0.45%。热解石墨和 SiC 涂渗石墨常用于火箭发动机喷管喉衬。

作为烧蚀材料，由于石墨密度小，常压下不熔化和升华温度高（4000K 左右），利用材料在高温下升华吸热（碳的升华热为 710.6kJ/mol）和辐射散热机制（辐射系数≈0.9），获得很高的有效烧蚀热 H_{eff}，烧蚀性能极好。在无侵蚀的条件下，石墨的烧蚀率是所有材料中最低的。表 1 列出了几种石墨材料的烧蚀性能。

表 1　石墨材料的烧蚀性能（驻点线烧蚀率）[2]，mm/s

试验装置	试验条件①			材料			
	p_s MPa	q_s J/(cm²·s)	h_s J/g	KS-9	TSJ-1	T704	NDG
电弧加热器	2.5	3642	6699	0.95	1.04	0.45	0.88
	3.6	2931	4940				1.26
	6.6	4974	5568			2.30	2.80
小型火箭发动机	4.66	9211	7055	0.20	0.42		0.25

① p_s 为驻点压力；q_s 为驻点热流密度；h_s 为驻点比热焓。

由表 1 可以看出石墨材料的烧蚀率与烧蚀条件有关，也与石墨材料的性能、结构及其制造工艺有关。烧蚀过程往往伴随有热化学烧蚀和机械剥蚀两种耗碳过程。如果石墨化程度相同，热化学烧蚀（即氧化和升华）引起的耗碳现象是大致相同的，其烧蚀率大小主要取决于其密度和孔隙率，密度越大，孔隙率越小，则烧蚀性能越好。而机械剥蚀，是指在严重的气动加热情况下，由于气动剪力、热应力的作用而发生的物理破坏，它与石墨的结构密切相关。在较高的驻点压力下机械剥蚀更为严重。机械剥蚀往往以颗粒剥蚀的形式出现，由于组成石墨的两种碳组分——填料与粘结碳的密度不同，使烧蚀过程不同步，粘结碳优先烧蚀，致使填料颗粒突起，在气动压力和剪力的作用下填料呈颗粒状飞离烧蚀表面，从而形成粗糙的表面。在表面的粗糙处容易形成湍流，致使此处的热流密度成倍地增加，这又使质量烧蚀率增大。从减少机械剥蚀的角度考虑，高密度细颗粒石墨有利于提高抗烧蚀性能，形成光滑均匀的烧蚀外形表面。

表 2 列出了美国纤维材料公司两种高密度石墨的力学和热物理性能及其与 ATJ-S 石墨的比较。中国产宇航用石墨材料的常温力学性能见表 3。石墨材料的力学性能特点是，随着温度升高强度增大，在 2400～2500℃下的拉伸强度约为常温强度的 2 倍，当温度高于 2500℃时，材料产生塑性变形，强度急剧下降。

表 2　几种典型石墨材料的性能

性　能	HDG	HDFG	ATJ-S
密度，g/cm³	2.0	2.0	1.84
弯曲强度，MPa	83.4	34.5	41.4
模量，GPa	8.96	17.2	11.7
热导率，W/(m·K)	63.2	148	90.0
热膨胀（811K），%	0.30	0.05	0.18
开口孔隙率，%	0.20	0.20	9.0
应变，%	1.05	0.37	0.44

表 3　石墨材料常温力学性能[2]

项　目	KS-9		TSJ-1		T704		NDG	
	平行	垂直	平行	垂直	平行	垂直	平行	垂直
压缩强度，MPa	43.6	42.5	45.4	42.5	47.6	46.6	50.6	59.4
弯曲强度，MPa	35.3	31.8	27.4	25.3	27.1	20.3		
拉伸强度，MPa	14.8	13.9	13.1	12.5	17.1	12.5	26.0	21.1
断裂应变，%	0.15	0.28	0.14	0.24	0.26	0.41	0.45	0.62

在宇航上应用的高温石墨部件常常受到严重的热流冲击，使材料表面迅速升温，在石墨部件内部造成严重的热应力。为保持结构的完整性，不因热应力而损毁，要求石墨具有良好的抗热震性能。高度石墨化的粗颗粒石墨往往具有良好的抗热震性能。

脆性是影响石墨扩大应用的一大缺点，由于其拉伸强度低，断裂应变小，抗热震性能不很理想，在一些热环境严峻、可靠性要求高的部位，石墨材料已逐渐被碳-碳复合材料所取代。但石墨材料工艺成熟、价格低廉、烧蚀性能好，仍不失为一种良好的工程用烧蚀材料。

3.2.　碳-碳复合材料

碳-碳复合材料简称碳-碳（C/C），它是碳纤维增强剂与碳基体组成的复合材料，碳-碳复合材料可以看成是介于普通人造石墨与碳纤维增强树脂基复合材料之间的一种材料。它把这两种材料各自的优异性能和制造工艺技术集中到一起，既有像石墨一样的高温性能，又有类似纤维增强复合材料的增韧特性和可设计性。从制造工艺来讲，碳-碳的前半部工艺与碳-环氧、碳-酚醛工艺有许多相同的地方，如碳纤维编织工艺、预浸带制造工艺、铺层成型与固化工艺。后半部工艺又采用了传统的石墨浸渍、炭化、石墨化工艺和化学气相沉积工艺。

碳-碳材料于 1958 年问世。碳-碳的研究最早是用二向碳布或碳毡增强树脂碳基体；或采用化学气相沉积碳工艺，在固体火箭发动机喷管喉衬和导弹头部锥面防热层上作应用试验。到了 70 年代在美国和欧洲的几个试验

室里对碳-碳进行了广泛的研究，推出了碳纤维多向编织技术、高压浸渍碳化工艺，研制成功 3DMod3、GE223 等典型碳-碳材料，并首先在宇航方面获得了应用。80 年代以来，碳-碳作为烧蚀材料主要用于洲际导弹的端头和大推力固体火箭发动机喷管喉衬与扩散段。碳-碳作为非烧蚀材料（热结构材料），最引人注目的应用是航天飞机的抗氧化碳-碳鼻锥帽和翼前缘，最大宗的碳-碳产品是高超音速飞机的刹车片。碳-碳在许多民用工业方面也找到了应用。中国碳-碳的研制工作开始于 70 年代初，目前在工艺和应用规模上与国外有一定差距，但在性能水平上与国外先进水平相当。

3.2.1. 制造工艺

碳-碳复合材料制造的基本工艺流程见图 2。其制造工序多、周期长、成本高。人们可以通过对原材料纤维、基体、编织物形式和复合工艺进行选择，从而使碳-碳材料具有可设计性，达到不同性能水平，以满足不同用户的要求。

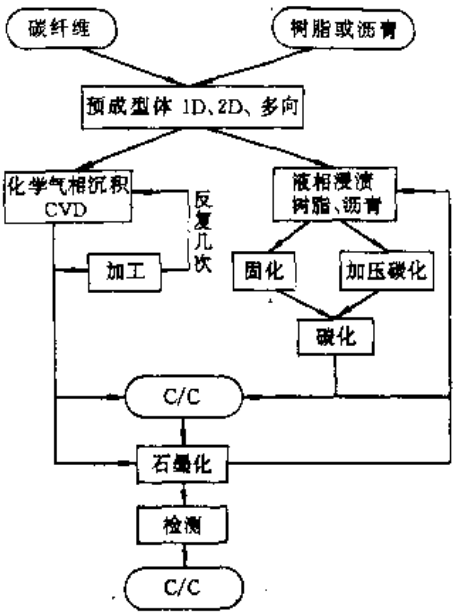


图 2 碳-碳复合材料制造基本工艺流程
1D—单向增强；2D—双向增强

3.2.1.1. 碳纤维及其织物的选择 碳纤维纱束的选择和纤维织物结构的设计是制造碳-碳复合材料的基础，直接影响着碳-碳材料的力学性能和热物理性能。目前可供选择的碳纤维种类有粘胶基碳纤维、聚丙烯腈碳纤维和沥青基碳纤维。一般来说，如果要求碳-碳产品结构性能好，如强度与模量高和热稳定性好，则选用高模高强碳纤维。

如果要求热导率低，则选用低模量碳纤维如粘胶基碳纤维。高模量碳纤维由于石墨化程度高，石墨晶体平行纤维轴向排列的取向度也高，复合后可以得到高的热导率、密度和含碳量以及低的线膨胀系数，这些都是制取先进端头防热材料所要求的。纤维织物的结构形式也明显地影响着碳-碳材料的性能。纤维增强的结构形式有短纤维增强、碳毡增强、二向碳布平面增强、多向织物空间增强等。用碳纤维织物增强的碳-碳强度高，用短纤维或碳毡增强的碳-碳强度低。在强度要求不高而又要求抗热应力的部位，如固体火箭发动机喷管喉衬，整体碳毡碳-碳得到了应用。由于碳毡碳-碳可以制成具有较低热导率的多孔结构，因而被用作烧蚀热防护。以碳纤维三向正交织物作增强骨架，以沉积碳或浸渍碳作基体的防热用复合材料，称为三向碳-碳防热材料。它综合了碳（石墨）质材料的高温特性与复合材料力学性能可设计性的特点，通过材料设计，有效地限制了块状石墨固有的脆性与裂纹扩展，提高了抗热震性能和结构完整性，从根本上改善了各向同性力学性能，并使碳基防热材料的烧蚀特性得到了充分的发挥，从而使三向碳-碳成为新一代战略导弹的先进端头防热材料。在此基础上又相继发展了细编穿刺碳-碳、四向碳-碳、七向碳-碳等不同的增强结构形式，这些对实现弹头小型化、控制弹头再入气动外形、提高落点精度，有着十分重要的意义。同时，三向碳-碳与四向碳-碳也是大推力固体火箭发动机喷管喉衬的优选材料。

3.2.1.2. 碳-碳的致密化工艺 碳-碳的致密化工艺过程就是基体碳形成的过程。基体碳的作用主要是固定纤维织物骨架的原始取向并在复合材料受载荷作用时将应力传递给增强的碳纤维。通过基体碳的填充，使复合材料致密化、孔隙减少，使渗透性降到最低限度，从而在烧蚀和侵蚀环境中对增强材料起到保护作用。形成基体碳的方法很多，最常采用的有两种基本工艺：化学气相沉积工艺和液相浸渍碳化工艺。

（1）化学气相沉积工艺 化学气相沉积工艺是碳氢气体热解，热解碳沉积的过程（另见气相沉积技术）。将多孔的碳纤维织物放入沉积炉（常为中频感应炉）中，加热至所要求的温度，往炉中通入甲烷或天然气（或碳氢气体与 N_2、H_2 稀释气体的混合气体），碳氢气体在碳纤维织物内扩散、分解，使碳在碳纤维表面沉积，这些热解碳逐渐在纤维之间架桥，从而填满织物的空隙，形成沉积碳基体。一般认为，化学气相沉积过程由气体反应过程和扩散过程来控制。在低温下，在界面上反应通常比扩散过程慢，因此这种沉积称之为反应控制沉积或动力学控制沉积。温度的升高通常加速界面上的反应过程（按指数规律影响，比对扩散过程影响大），因此在更高的温度下沉积过程受到扩散过程的制约。通过选择不同的沉积工艺方法和工艺参数有效地控制这些热力学和动力学过程，以达到最佳的沉积效率和沉积质量。根据碳-碳制品的类型、数量、厚度，所要求的致密化程度与热解碳的结构来

选择沉积工艺方法和工艺参数。主要工艺参数有温度(通常在 900～1150℃)、压力(真空或 130～2000kPa)、气体流量、反应空间等。常用的沉积方法有均热法、温差法和压差法。均热法是指气体反应物环绕织物并通过扩散进入织物，织物均匀加热。温差法又称热梯度法，是指气体反应物接触织物冷面并通过扩散进入织物，织物梯度加热。压差法(强制流动法)，是指气体反应物强制穿过织物流动，织物均匀加热。还有一种温差-压差混合的方法，这时气体反应物从冷面到热面强制流经织物，织物梯度加热。

均热法沉积工艺适宜在大容积沉积炉中生产具有不同形状和尺寸的碳-碳制品，通常壁厚不宜太厚。这种工艺已用于商业上大规模生产高性能碳-碳刹车片和宇航用碳-碳固体火箭发动机喷管，也用于进一步致密用其他工艺方法制作的碳-碳产品。但是，这种方法存在的一个主要技术问题是在制品内部和表面不容易获得均匀一致的沉积。沉积首先发生在与气体相接触的织物表面上，特别是当沉积温度较高时，碳氢气体热解反应的速度大于气体向多孔织物内部扩散的速度，因此，随着沉积过程的进行，往往在样品表面形成热解碳硬壳，堵塞了碳氢气体进入织物内部的通道(所谓"瓶颈效应")。为了提高材料的最终密度，只好暂时停止沉积，取出样品把表面层硬壳加工掉，以打开孔隙通道，再继续向样品芯部沉积。一般来说，对于较厚的制品可能要经过多次这样的反复才能最终得到材料的高密度，这是废时而不经济的。所以，进行均热法沉积时，要严格控制上述几个工艺参数达到最佳化，往往选取沉积温度较低、时间较长的工艺制度，靠炉子的大容量、产品的大批量来提高效益。

为了提高沉积效率，可以采用温差法沉积。碳氢气体从温度较低的一端进入并向温度较高的一端扩散，致使热解碳首先沉积在里面温度最高的区域，避免了均热法优先填充表面孔的缺点，从而提高了沉积效率。采用直接局部通电加热织物坯料的办法，控制热解碳沉积温度前沿区的位移，最终保证了材料的整体填孔效果，并获得 1.70～1.87g/cm³ 的高密度，而且在 ϕ 300mm×1000mm 的厚度范围内密度差仅为 ±0.03g/cm³，沉积速度达 0.25mm/h。

(2) 浸渍碳化工艺　浸渍碳化工艺是制造碳素材料的传统工艺，目前已成为碳-碳复合材料致密化的一种主要工艺方法，适宜制造大型块状或壁厚不均的异形产品。

浸渍是在一定压力和温度下，使液态有机浸渍剂渗透到碳纤维织物空隙中去的过程。碳化是在隔绝氧的条件下，通过热处理使碳氢化合物脱氢而生成碳的过程。一般讲，液相碳化(如沥青碳化)产生易石墨化的软质碳，固相碳化(如酚醛树脂碳化)产生难石墨化的硬质碳。常用浸渍剂有酚醛树脂、糠醇树脂、煤沥青、石油沥青、沥青-糠醛混合浸渍剂等。采用沥青-糠醛混合浸渍剂可以降低浸渍剂的粘度，提高残碳率和形成易石墨化的碳。近年来，也采用更高残碳率的聚芳基乙炔 PAA (polyarylacetylene) 和聚苯并咪唑 PBI (polybenzimidazole) 等高聚物作为碳-碳复合材料的浸渍剂。一般应选用残碳率高、工艺性好、形成有利于碳-碳基体结构与性能的浸渍剂。

高压浸渍碳化工艺多用于制造大尺寸的块状或厚壁轴对称形状的多向碳-碳复合材料，如 200mm×200mm×300mm 的三向编织碳-碳试样和整体编织碳-碳喉衬及喷管结构。高压浸渍碳化时，首先要进行一次真空压力浸渍及常压碳化，以固定纤维织物结构。然后取出制品放入一个薄壁不锈钢包套中，制品周围填充好沥青并把包套真空密封。把包套放入高压热等静压机中，按图 3 所示的工艺条件进行加压浸渍碳化。碳化完成之后，把制品从包套中取出进行粗加工去除表层，接着在氩气下于 2500～2800℃进行石墨化处理。这样的工艺循环需要重复进行 4～5 次，以达到 1.95～2.00g/cm³ 的密度。高压浸渍碳化工艺形成易石墨化沥青碳，石墨化后能形成晶体结构高度完善的石墨片层。高密度和微细结构的碳-碳具有良好的烧蚀性能。高压碳化工艺与常压碳化工艺相比，沥青的残碳率可以从 51%提高到 90%。高残碳率减少了工艺中制品破坏的危险并减少了致密化循环的次数，提高了生产效率。

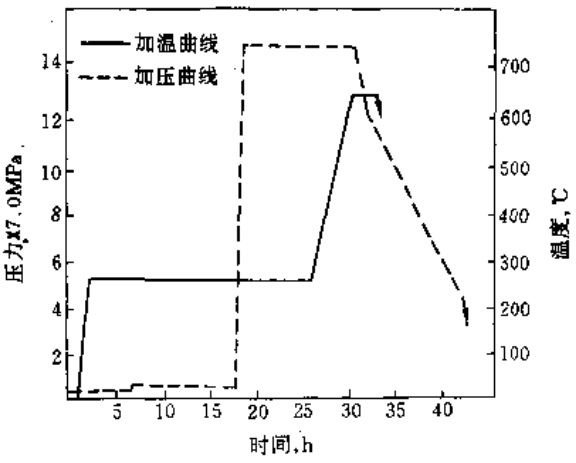


图 3　高压浸渍碳化工艺条件[9]

由于热等静压设备投资昂贵，故高压浸渍碳化工艺成本较高。采用沥青、树脂分次浸渍和多次放气的独特方法，由于沥青碳填充在大孔周边，树脂碳填充在大孔中间，提高了浸渍填孔效率，采用中压同样能获得结构与性能优异的碳-碳复合材料，从而使投资成本大为降低。

总之，在生产碳-碳制品时工艺路线的选择取决于许多因素，如制品的形状、尺寸，所要求的性能，使用的环境条件，制品的批量以及昂贵设备的利用率等。无论选用

哪种工艺流程，目前看来碳-碳复合材料的生产成本还是较高的。近年来对碳-碳复合材料的新工艺进行了许多旨在缩短周期、降低成本的探索，但至今还没有推广实用。

3.2.2. 性 能

碳-碳经高温热处理之后，其化学成分基本上是碳元素（>99%）。因此，碳-碳具有碳和石墨的优良性能，包括耐高温、抗腐蚀、较低的热膨胀系数和较好的抗热震性能与烧蚀性能。由于纤维增强和微裂纹网络阻碍裂纹的传播，碳-碳的应力-应变曲线上出现了“假塑性-弹性变形”现象（图4，C/C的假塑性断裂行为），从而改善了石墨材料的脆性，大大提高了抗热应力性能。

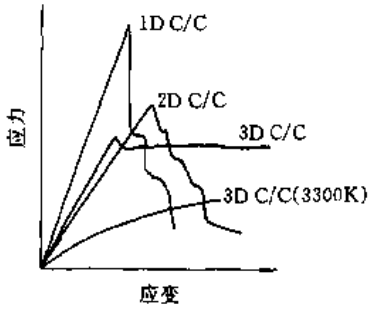


图4 C/C的假塑性断裂行为[6]

1D—单向增强；2D—双向增强；3D—三向增强

3.2.2.1. 碳-碳的力学性能 力学性能与增强纤维的方向和含量有关，在平行纤维轴向的方向上拉伸强度和模量高，在偏离纤维轴向方向上的拉伸强度和模量低。多向增强可改善碳-碳材料的力学各向同性性。碳-碳材料的力学性能与纤维含量的关系符合一般纤维增强复合材料的加合规律，但是由于在碳-碳制造工艺过程中对纤维损伤和界面影响，致使碳纤维在碳-碳复合材料中的强度保持率较低。目前单向碳-碳的最高拉伸强度为900MPa，最高弯曲强度为1350MPa。碳基体把碳纤维固结在一起并起着传递载荷的作用，沿着纤维轴向优先定向的石墨化碳基体会对碳-碳材料的模量作出贡献。碳-碳材料的强度受界面结合的影响较大。碳纤维与基体的界面结合的好，碳-碳材料发生脆性断裂，拉伸强度偏低，剪切强度较好。界面结合的差，基体不能把载荷很好传递给纤维，纤维容易拔出，拉伸模量和剪切强度较低。中等程度的界面结合，使碳-碳材料具有较高的拉伸强度和断裂应变。碳-碳材料的室温拉伸强度可以保持到2500℃而不降低，2500℃以上会出现明显的塑性变形。石墨化处理对碳-碳材料的热物理性能和力学性能有着明显的影响，经石墨化处理的碳-碳材料，其强度、硬度、热膨胀系数降低，模量、热导率、热稳定性、抗氧化性以及纯度都有所提高。

3.2.2.2. 碳-碳的热物理性能 碳-碳的热物理性能仍然具有碳和石墨材料的特征。碳-碳的热导率随着石墨化程度的提高而增加，一般为20～80W/(m·K)；热膨胀系数随着石墨化程度的提高而降低，一般为(0.5～2)×$10^{-6}℃^{-1}$；半球全辐射系数一般在0.8～0.9范围；表面温度在高比热焓情况下可达4000K。碳-碳的比热容在室温～2000℃时约为0.8～2kJ/(kg·K)。

3.2.2.3. 碳-碳的抗热震性能 虽然碳-碳材料的拉伸断裂应变也只有0.2%左右，但由于碳纤维的增强作用和碳-碳材料结构中的空隙网络，使得碳-碳材料对于热应力和由此产生的裂纹并不敏感，不会像陶瓷材料和普通石墨那样在热应力严重的环境条件下产生突然的灾难性损毁。同样可以用石墨的抗热震因子（$R=\sigma\lambda/\alpha E$）作参考来衡量碳-碳材料抗热震性能的好坏，比如ATJ-S宇航石墨的R为1130W/cm，而3DC/C可达2093～3348W/cm。

3.2.2.4. 碳-碳的烧蚀性能 在现有的烧蚀材料中碳-碳是最好的。碳-碳是一种升华-辐射型烧蚀材料，它具有较高的有效烧蚀热和较大的辐射系数与较高的表

表4 典型3DC/C复合材料的性能

性 能	8108	T-50-221-44	GE2-2-3	FWPF
密度，g/cm^3	2.04	1.90	1.88	1.97
开孔率，%	2.5		6.5	4.4
拉伸强度，MPa				
X向	147.0	137.2	137.2	207.8
Z向	244.2	123.6	302.0	174.1
拉伸模量，GPa				
X向	67.6	57.9	54.9	96.7
Z向	90.5	51.4	96.1	79.1
断裂应变，%				
X向	0.23	0.18	0.25	
Z向	0.29	0.20	0.32	
压缩强度，MPa				
X向	235.5	84.5	109.8	117.5
Z向	242.1	80.3	151.0	104.2
压缩模量，GPa				
X向	64.6	80.4		93.0
Z向	97.7	37.3		72.6
线膨胀系数(室温～2204℃)，10^{-6}/℃				
X向	0.58①	1.45	1.57	1.58
Z向	0.52①	1.59	1.46	1.57
热导率，W/(m·K)				
X向	70.3②			86.4③
Z向	76.2②			65.9③

① 室温～1000℃。② 1000℃。③ 815℃。

面温度，因此碳-碳材料质量消耗时吸收的热量大，向周围辐射的热量也大，具有很好的抗烧蚀性能，适用于高比热焓、高热流密度条件。洲际战略导弹的发展，特别是机动再入的要求，使弹头再入条件更加苛刻，即不仅要求端头材料的烧蚀量要小，而且要保持良好的烧蚀气动外形。三向碳-碳和四向碳-碳是最好的端头材料。碳-碳材料的线烧蚀率是与材料的密度成反比，即被材料的开口孔隙率所控制。当碳-碳材料的密度大于 1.95g/cm^3、开口孔隙率小于 5%时，其抗烧蚀-侵蚀性能接近热解石墨。

表 4 列出了典型三向碳-碳复合材料的性能。表 5 列出了高压工艺三向碳-碳的烧蚀性能。

表 5　高压工艺 3DC/C 的烧蚀性能[2]

试验条件（电弧加热器）		驻点线烧蚀率 mm/s
驻点压力 p_s MPa	驻点比热焓 h_s kJ/kg	
0.5	14654	0.29～0.32
3.1	6406	0.67～0.72
4.5	5442	1.06～1.30
6.7	5861	1.60～2.07
8.0	5418	2.65

3.2.3.　应　用

碳-碳不仅是一种烧蚀材料，它也是一种高温应用的工程材料。不过，碳-碳与石墨一样，高温下氧化敏感性限制了它的扩大应用。目前，短时间重复使用的碳-碳抗氧化问题早已解决，美国和前苏联的航天飞机抗氧化碳-碳鼻锥帽和翼前缘是能够在 1650℃下重复使用的热结构。高于 1650℃下长时间重复使用的碳-碳抗氧化问题正在研究解决，其目标是制造综合高性能发动机的涡轮转子和热端部件。解决碳-碳抗氧化的主要途径是使复合材料形成抗氧化的基体和在碳-碳表面形成抗氧化涂层。

碳-碳材料在商业上应用的潜力很大。碳-碳刹车片自 70 年代以来已广泛用于高速军用飞机和大型高超音速民用客机。碳-碳绝热屏和碳-碳发热体取代钼绝热屏和石墨发热体在非氧化气氛下工作的高温炉中应用，大大提高了使用寿命和经济效益。高温热结构件如管材、型材和高温紧固件如螺栓、螺母已有产品问世。碳-碳热交换器在化工工业、碳-碳高温模具在冶金工业、碳-碳过滤管在食品工业以及碳-碳人造骨在医疗事业方面的应用都正在开发。

目前高的碳-碳生产成本是限制碳-碳扩大民用的最大障碍，寻找低成本的生产方法、改进基体性能、提高碳-碳的抗氧化性能是当前碳-碳研究的主要方向。预计到 2000 年，碳-碳的应用会从宇航用烧蚀材料走向高技术工程材料。

3.3.　高硅氧-酚醛复合材料

高硅氧-酚醛复合材料，一般简称高硅氧-酚醛，它是用高硅氧纤维（亦称硅石纤维或高硅氧玻璃纤维）增强的酚醛复合材料。高硅氧-酚醛与一般玻璃（纤维）-酚醛相比，高硅氧纤维中 SiO_2 含量高，纤维熔点高，因此更适用于较高的比热焓和热流密度条件。高硅氧纤维在 980℃以下无明显物理变化，1650℃熔化后能生成粘度较大的液态玻璃层，滞留于材料表面。由于液态层厚度大、温升高，其热容和辐射热也高，高硅氧-酚醛表面温度可达 2200～3000℃，辐射热可达 2.8～9.1MW/m^2，从而提高了有效烧蚀热。但是，高硅氧纤维的力学性能低于玻璃纤维，所以高硅氧-酚醛的力学性能比玻璃-酚醛稍差，而烧蚀性能明显优于玻璃-酚醛。

在制造高硅氧-酚醛时常用热固性钡酚醛树脂和氨酚醛树脂。以氢氧化钡催化合成的高邻位酚醛树脂粘度小、固化速度快、成品耐高温性能好。这类树脂由于邻位羟甲基的螯合作用，使预聚物在较大的分子量时仍能保持一定的流动性。因而工艺上可实现低压成型。以氨水催化的氨酚醛树脂，由于避免了使用碱金属或碱土金属的氢氧化物作催化剂，制得的酚醛树脂碱金属和碱土金属含量可控制在 100mg/kg 以下。这种高纯酚醛树脂的应用有利于减少再入尾迹，对于宇航烧蚀材料来说是很重要的。

高硅氧-酚醛复合材料制品的成型工艺有层压、模压、缠绕和手糊成型，根据产品的形状、尺寸及性能要求来合理选择成型方法。

层压工艺简单，产品质量稳定。压制厚度大的制品时应注意防止流胶过多和布层滑移，为此要严格控制预浸料树脂含量和预固化程度。

模压工艺有短纤维模压和碎布模压。短纤维模压：制品的性能与物料的流动性和纤维长度有关。由于纤维的缠结作用，产品抗剥蚀性较好，中程和中远程导弹的端头可用此法成型。但此工艺劳动强度较大，制品易发生缺胶和聚胶现象，导致防热材料烧蚀不均匀。碎布模压：把预浸料裁成一定尺寸的方片，再在模具中压制。此工艺机械化程度高，预浸料和产品质量稳定，适用于大尺寸产品的成型。缺点是加压成型时布块易平行于型面作定向排列，导致产品法向强度和抗剥蚀能力下降。

缠绕工艺用于大型回转体产品的成型。从中近程导弹开始所有导弹头部锥面防热层以及多种大推力固体火箭发动机喷管，都可采用布带缠绕工艺。布带缠绕工艺可分为平行缠绕、重叠缠绕和倾斜缠绕 3 种。平行缠绕指布带平行于芯模型面的缠绕方式，布带之间有一定的搭接宽度。布带不宜过宽，否则容易皱折。为达到要求的产品厚度需反复进行缠绕。平行缠绕因布层平行于型面，因此

抗气流剥蚀能力差，一般只用于防热部件的隔热层和提高产品的结构强度。重叠缠绕指布带平行于芯模中心线的缠绕方式，也采用直布条，布带宽度由产品厚度决定。工艺要点是控制布带的张力和温度，对于厚度大的产品则要求严格控制预浸带的挥发分含量和含胶量，以防止产品分层。重叠缠绕工艺成本低、产品质量稳定，适用于中近程导弹弹头锥体防热层和固体火箭发动机喷管。倾斜缠绕工艺是指预浸胶布带和芯模中心线成一定角度，工艺较为复杂。首先需把预浸布按45°角方向斜切成一定宽度的布条，然后把布条连接成布带。这样制作的布带有利于缠绕时依靠所施加的张力作用而展开成所需要的连续扇形。布带越宽，斜缠角度越大，产品直径越小，则扇形展开角也就越大，缠绕就更加困难。斜缠工艺可使布带层排列方向与气流方向成一定角度，缠绕由大端向小端进行，因而能显著提高防热层的抗气流剥蚀能力，一般远程导弹头部锥面防热层可采用斜缠工艺。近年来，为提高导弹头部锥面防热层的综合性能又发展了丝、带混杂缠绕和变密度带缠绕新工艺。

手糊工艺分湿法和干法两种。湿法工艺：直接把布铺放在模具上，然后按配比刷上树脂溶液，如此逐层铺放，此工艺制作简单，但劳动强度大。干法工艺：先把预浸布裁成一定形状，按规定方式铺层，其中最典型的是螺旋手糊铺层工艺。

高硅氧-酚醛材料的性能与所采用的原材料种类及成型工艺方法有关。典型的高硅氧-酚醛缠绕制品和模压制品的性能分别列于表6和表7。

表6 高硅氧-酚醛缠绕制品性能[2]

成型方式及性能	玻璃-酚醛	高硅氧-酚醛	高硅氧-酚醛
成型方式	重叠缠绕	重叠缠绕	倾斜缠绕
布层和测试方向夹角,(°)	8	8	20
密度,g/cm³	1.7～1.8	1.6～1.7	1.6～1.7
母向拉伸强度,MPa			
室温	53.9	48.1	28.9
260℃	34.3	31.4	21.2
母向弯曲强度,MPa			
室温	83.4	107.9	61.6
260℃	73.5	78.5	46.5
母向断裂应变,MPa			
室温		0.45	0.86
260℃		0.60	0.76
比热容,kJ/(kg·K)	1.05	1.00	1.00
热导率(100℃) W/(m·K)	0.44	0.50	0.54
线烧蚀率①,mm/s	0.40	0.15	0.13

① 小发动机燃气流，气流速度217m/s；燃气温度1700～1900℃；燃烧室压力1.5MPa。

表7 高硅氧-酚醛模压制品性能[2]

成型工艺及性能	高硅氧-酚醛	高硅氧-酚醛
成型工艺	短纤维模压	碎布模压
密度,g/cm³	1.70	1.65
拉伸强度,MPa	40.5	28.7
弯曲强度,MPa	58.8	56.4
比热容(250℃),kJ/(kg·K)	1.05	1.13
热导率,W/(m·K)	0.398	0.377
线烧蚀率①,mm/s	0.54	0.58

① 小发动机燃气流，气流速度217m/s；燃气温度1700～1900℃；燃烧室压力1.5MPa。

防热材料的烧蚀性能与使用的热环境条件有着密切关系，如在1800℃左右高硅氧-酚醛和玻璃-酚醛的烧蚀率相近，但在2500℃以上时玻璃-酚醛的烧蚀率比高硅氧-酚醛高1倍。因此应根据热环境条件和材料的特点合理地选用烧蚀材料，一般来讲，比热焓和热流密度较高时选用高硅氧-酚醛，如中程和中远程导弹的头部锥面防热层、端头帽以及烧蚀条件较苛刻的固体火箭发动机喷管等。比热焓和热流密度较低时可选用玻璃-酚醛，如中近程导弹的头部防热层。此外，对质量要求严格的部位一般应采用有效烧蚀热高、密度低的高硅氧-酚醛，但在远程导弹上对于允许适当增加厚度来解决防热问题的部位仍可采用玻璃-酚醛，如仪器舱壳体、级间段、箱间段、尾段、整流罩以及固体火箭发动机挡焰板等，这些部位对材料的力学性能要求较高。同样，玻璃-酚醛也可用作固体发动机喷管的隔热与承力结构。

3.4. 碳-酚醛复合材料

碳-酚醛材料是继高硅氧-酚醛之后又一代新型烧蚀防热材料，它是以碳纤维增强的酚醛树脂基复合材料。与高硅氧-酚醛相比，由于碳纤维在高温下不熔化、强度高、有效烧蚀热大，用作再入弹头防热层时，可保持完好的气动外形，还可兼具防热与结构的双重功能，对弹头的减重有重要作用。碳-酚醛材料的出现较好地解决了高比热焓、高热流密度环境下热防护问题。碳-酚醛材料的烧蚀过程兼有升华效应和碳化效应，综合了高硅氧-酚醛和碳-碳材料的某些特性。气动加热初期，碳-酚醛象高硅氧-酚醛一样发生热容吸热、树脂热解吸热，同时生成热解层和碳化层，但是由于碳纤维高温下不熔化，所以高温下表面没有液态玻璃层，向材料内部导热较多，可生成较厚的坚硬碳层，由于表面温度高（可达2500℃），碳层具有石墨化倾向，并在材料表面发生氧化、升华、辐射效应，这就使碳-酚醛兼有一定的碳-碳材料的烧蚀特性。

主要是选用粘胶基碳纤维作碳-酚醛的增强剂。粘胶基碳纤维具有密度低（1.68g/cm³）、热导率低［1.26

W/(m·K)]、纯度高（碱金属及碱土金属含量低于50mg/kg）和断裂延伸率大（1.9%）等优异性能，适宜用作烧蚀防热材料。

作为防热用的酚醛树脂主要选用氨酚醛树脂。氨酚醛纯度高，碱和碱土金属杂质含量少，残碳率高，成碳特性好，烧蚀后形成的碳层结构完整、致密，均匀地附着在碳纤维表面，对纤维起到“加固”作用。同时，这种碳层高温下有明显的石墨化倾向。这些都有利于提高材料的耐烧蚀性能。

碳-酚醛材料的制造工艺有模压工艺和缠绕工艺。缠绕工艺是碳-酚醛防热层的主要制造工艺。重叠缠绕适用于成型发动机喷管扩散段，倾斜缠绕适用于成型弹头锥面防热层。对于弹头锥面防热层材料的设计，要注意碳布层取向与气流的关系，当布层与气流方向成90°角时，容易发生机械剥蚀现象，而在30°时则不易发生机械剥蚀。

碳-酚醛缠绕工艺控制比较困难。由于碳-酚醛预浸胶布中树脂含量高，碳纤维摩擦系数小，缠绕时布带容易产生滑移，造成产品皱折和布层排列混乱。防止布层滑移的关键是控制缠绕温度、速度以及预浸胶布的质量指标。由于碳纤维的耐压差，并具有回弹性，缠绕时要选择较低的压紧力。

在碳-酚醛制造工艺过程中，加入适量的超细碳粉末可提高材料的残碳率，减少热收缩，从而提高耐烧蚀性能。

碳-酚醛层压材料的性能和倾斜缠绕材料的性能分别列于表8和表9。聚丙烯腈基碳-酚醛层压材料的拉伸强度明显高于粘胶基碳-酚醛。斜缠碳-酚醛防热层材料由于布带与材料表面成20°角排列，所以两种碳-酚醛材料的强度、热导率等性能相近。

碳-酚醛材料只有在高比热焓高热流密度条件下具有优良的耐烧蚀性能，而在比热焓和热流密度较低的情况其优越性并不明显，甚至综合性能还不如玻璃-酚醛和高硅氧-酚醛。因此，碳-酚醛适用于远程洲际导弹高性能弹头的防热层。

表8　层压碳-酚醛材料性能[2]

性　能	粘胶基碳-酚醛	PAN②基碳-酚醛
密度，g/cm³	1.43	1.57
拉伸强度，MPa	96.9	290.1
拉伸模量，GPa	10.3	46.1
断裂应变，%	1.10	0.70
热导率，W/(m·K)		
42℃	0.624	0.636
90℃	0.729	0.758
碱金属和碱土金属杂质含量 mg/kg	40～50	80～126
线膨胀系数，10⁻⁶/℃		
室温～100℃	12.1	1.81
室温～200℃	15.2	1.58
线烧蚀率①，mm/s	0.055	0.068

① 电弧加热器热流密度 6.2×10^6W/m²，比热焓 7.37×10^6 J/kg，气流和布层成20°角。② PAN 为聚丙烯腈。

表9　倾斜缠绕碳-酚醛材料性能[2]

性　能	粘胶基碳-酚醛	PAN②基碳-酚醛
密度，g/cm³	1.41～1.45	1.48～1.55
拉伸强度，MPa	21.6	22.8
拉伸模量，GPa	8.9	9.2
断裂应变，%	0.43	0.35
热导率(42℃)，W/(m·K)	0.59	0.63
线膨胀系数，10⁻⁶/℃		
室温～100℃	10	8.4
室温～200℃	6.2	4.3
线烧蚀率①，mm/s	0.13	0.17

① 小发动机燃气流燃气速度 217m/s，燃气温度 1700～1900℃，燃烧室压力 1.5MPa。② PAN 为聚丙烯腈。

在发动机喷管应用方面，由于液体火箭发动机的燃气为氧化性气氛，含有游离氧，采用高硅氧-酚醛或玻璃-酚醛作喷管比较合适。而碳-酚醛则适宜用作固体发动机喷管，因为固体火箭发动机的燃气为还原性气氛，碳-酚醛在还原气氛下抗剥蚀性能较好。

虽然斜缠碳-酚醛防热层自70年代以来已在弹头上成功地得到了应用，但斜缠工艺固有的缺点是防热层材料法向和母向强度较低，因而抗核加固性能较差，在核爆炸情况下产生分层。为了改善弹头防热层的整体结构性能和降低弹头质量，正在开发一种“防热-承力-突防”一体化的多功能复合材料，其主要方案是整体编织物（3D或4D）增强的树脂基复合材料。这种结构具有可设计性、可混杂性、可仿形性、无分层界面和高的损伤容限等特点，选择好纤维、基体及编织结构可以复合出综合性能优异的防热层锥套。比如整体编织多功能复合材料的经向强度比斜缠碳-酚醛提高10～20倍，热导率降低30%～40%，密度减少5%，如果采用石英纤维和二氧化硅基体混杂技术，则大大提高抗冲击波和吸收X射线的能力。

3.5.　低密度烧蚀材料

低密度烧蚀材料是指密度低于 1.0g/cm³ 的烧蚀材料，它是用填料增强的酚醛树脂、环氧树脂或有机硅弹性体材料。低密度烧蚀材料一般是一种复合泡沫材料。复合泡沫的方法比化学发泡的方法在烧蚀热防护体上有更广泛的用途。

低密度烧蚀材料一般可分为两大类，一种是以硅橡胶为基体的弹性低密度烧蚀材料，另一种是以酚醛-环氧或环氧树脂为基体的低密度烧蚀材料。在热流密度低于1700kJ/(m²·s)时，弹性体低密度烧蚀材料热性能较好，

在热流密度高于 1700kJ/(m² · s) 时碳化低密度烧蚀材料热性能较好。

在热流密度较低的情况下，低密度烧蚀材料几乎不产生烧蚀，这时用有效烧蚀热和烧蚀速度来表征低密度烧蚀材料的热性能是几乎没有任何意义的。因此常用有效热容 E_{eff} 这个参数来表征低密度烧蚀材料的热性能。有效热容是材料防、隔热性能的综合反映，这个参数对那些隔热性能在防热设计中起主导作用的航天器来说是评判材料防热性能的重要依据。但这个参数只有相对意义，因为烧蚀试验所采用的试件面密度及背面温升值的约定都带有人为因素。同样的材料在同样的加热状态下，选择不同的试样面密度和背面温升的约定值，会得到不同的热效率，因此热效率只是一个相对意义的数值。

低密度烧蚀材料的热物理性能包括热导率、密度、比热容等。常用隔热性能参数来表征材料的隔热性能：

$$A=\frac{\rho \cdot K}{c_p}$$

式中 A——隔热性能参数，$g^2/(cm^4 \cdot s)$；

ρ——密度，g/cm^3；

K——热导率，$W/(m \cdot K)$；

c_p——比热容，$J/(g \cdot K)$。

低密度烧蚀材料的成型工艺方法有 4 种：①复合泡沫材料填充蜂窝结构；②喷射涂料；③表面涂敷；④模压。其中复合泡沫材料填充玻璃钢蜂窝在返回式航天器的防热结构设计中得到广泛应用。4 种低密度烧蚀材料的性能列于表 10。

为了得到复合泡沫结构，必须在树脂或弹性体内加入空心微球，最常用的空心微球是酚醛树脂空心微球(简称酚醛小球)，其体积密度为 0.10～0.13g/cm³，直径 10～500μm。玻璃空心微球，其体积密度为 0.18～0.59g/cm³，直径 20～100μm。软木具有优异的烧蚀性能，亦可作为一种填料用于低密度烧蚀材料。在低密度烧蚀材料中还加入一定数量的切断纤维，如石英纤维、高硅氧纤维、铝硅纤维、玻璃纤维和碳纤维等。加入纤维的目的是为了提高碳层强度和增加材料的外形稳定性。采用蜂窝结构可改善烧蚀后低密度烧蚀材料碳层的性能，形成烧蚀防热结构的结实碳层。向蜂窝芯子内填充低密度烧蚀材料可用手工，亦可用喷枪式灌注机。使用灌注机能更有效地控制数以万计蜂窝芯子内填充材料的质量，从而保证热防护系统的可靠性。

低密度烧蚀材料的性能可以在一个比较宽的范围内变化，可以加入不同比例和品种的空心微球和纤维来调节。随着酚醛小球含量的增加，低密度烧蚀材料的密度降低、热导率降低、有效热容提高，同时碳化深度和表面烧蚀速度增加。因此，在选择配方时要从工艺和性能两方面综合进行考虑。作为烧蚀防热材料使用密度一般控制在

表 10 4 种低密度烧蚀材料的性能[*]

性 能	甲基硅橡胶低密度烧蚀材料	苯基硅橡胶低密度烧蚀材料	环氧低密度烧蚀材料	酚醛-环氧低密度烧蚀材料
密度，g/cm³	0.70	0.66	0.71	0.80
热导率，W/(m · K)				
150℃	0.12	0.13	0.13	0.05
50～60℃	0.16	0.16	0.18	0.21
比热容，kJ/(kg · K)				
室温～－153℃	0.75	0.71	0.54	0.46
室温～150℃	1.63	1.59	1.93	1.72
线膨胀系数，%				
室温～－153℃	－125	－75.0	－49.0	－43.0
室温～150℃	31.0	28.1	25.3	30.0
分解温度，℃	580	696	432	457
脆性温度，℃	－84	－130	－77	＜－100
有效热容，kJ/kg				
试验条件①	8393	9302	11286	9670
试验条件②	20281	18875	17326	16351
弯曲强度，kPa				
－100℃	17934	16170	15778	11564
200℃	784	392	980	1960
拉伸强度，kPa				
－100℃	10388	12152	11466	9408
200℃	294	39	490	1078
隔热性能参数，$g^2/(cm^4 \cdot s)$	7.0×10^{-4}	6.6×10^{-4}	6.6×10^{-4}	9.9×10^{-4}

① q_s=419 kJ/(m² · s)；h_s=11304 kJ/kg；p_s=58.8 kPa。② q_s=1047 kJ/(m² · s)；h_s=11304 kJ/kg；p_s=58.8 kPa。

0.5～0.9g/cm³ 范围内。

低密度烧蚀材料较常用的高密度烧蚀材料，其密度低一半、隔热性能参数小 10 倍以上。因此它在高比热焓、低热流密度、长时间、低剪力的环境下，作为热防护材料使用具有良好的效果。在四种低密度材料中苯基硅橡胶低密度烧蚀材料在密度、烧蚀性能、热导率等方面较其他低密度烧蚀材料优越，同时它能满足轨道环境±100℃高低温交变的苛刻要求。环氧低密度烧蚀材料热性能和工艺性能都较好，强度亦较高，可以作为导弹低热流密度部位的烧蚀材料和隔热材料使用。甲基硅橡胶低密度烧蚀材料热性能和工艺性能都较好，强度亦较苯基硅橡胶低密度烧蚀材料好，原材料来源方便，质量稳定，价格便宜，在热流不高、无低温（－80℃以下）使用要求的条件下可作防、隔热材料使用。酚醛-环氧类低密度烧蚀材料虽然强度较好，线膨胀系数较小，但工艺性能较差，可在要求较苛刻的特殊使用条件下应用。

3.6. 其他烧蚀防热材料

3.6.1. 高硅氧-聚四氟乙烯

高硅氧-聚四氟乙烯是一种介电防热材料，它是用高硅氧布与聚四氟乙烯（PTFE）的预浸布经层叠、冷压、烧结而成的复合材料，可用作导弹天线窗防热材料。

PTFE 是一种非碳化型或低碳化型的高聚物，具有良好的介电性能，本身就是一种烧蚀介电材料。但 PTFE 耐高温性能有限并具有蠕变特性，所以当用作导弹天线窗防热材料时需用高硅氧布增强，以提高其耐烧蚀性和尺寸稳定性。

在制造高硅氧-聚四氟乙烯时，首先将脱脂高硅氧布浸渍 PTFE 悬浮液制成 PTFE 预浸布。为避免制品开裂，采用冷压-烧结-冷却的加工工艺。即将高硅氧布及 PTFE 预浸布铺层，冷压成密实的压坯，然后将压坯加热到 PTFE 熔点以上的温度（243～273℃）使其由结晶相转变为无定形态，形成密集连续、透明的弹性体，再通过控制降温使之再转变为结晶相。

高硅氧-聚四氟乙烯的性能及其与 PTFE 的比较列于表 11。高硅氧-聚四氟乙烯属熔融-气化型烧蚀材料。由于 PTFE 具有高的熔融粘度，熔融状态仍保持其原来的形状，且热导率小，同时由于高硅氧布具有近似于石英布的热导率、熔化温度和熔融粘度，因此高硅氧布增强 PTFE 具有较好的抗气流冲刷能力和耐烧蚀性能。PTFE 在高温下分解为不导电的低分子量氟碳化合物气体而不发生碳化，在材料上不残留导电性物质，且具有亲电子的功能，故高硅氧-聚四氟乙烯在烧蚀条件下能保持良好的介电性能，可用作再入飞行器天线窗介电-防热材料、烧蚀头罩材料及天线罩材料。

表 11　高硅氧-聚四氟乙烯的性能[2]

性　能	高硅氧-聚四氟乙烯	PTFE
密度，g/cm³	1.9～2.1	2.18
热导率(室温～200℃) W/(m·K)	0.29～4.6	0.28
介电常数 ε		
1MHz	2.7～3.3	
9345Hz	3.0～3.5	＜2.2
介电损耗角正切 tanδ	0.04～0.05	1×10^{-4}～1×10^{-5}
拉伸强度，MPa	40.0～90.0	27.6
弯曲强度，MPa	48.1～54.4	20.7
剪切强度，MPa	3.86～3.98	
拉伸应变，%	0.90～1.54	233
平均线烧蚀率（斜角）①，mm/s	0.58（20°）～0.46（30°）	

① 试验条件：热流密度 8.8MW/m²，燃烧室压力 1.2MPa，距离 150mm。

3.6.2. 石英玻璃及三向石英

石英玻璃是一种高纯 SiO_2 玻璃材料。用作天线窗介电-防热材料的透明石英玻璃具有优良的介电性能和抗热震性能。石英玻璃熔化后熔体粘度大，不易被气流冲刷。石英玻璃是一种熔化-气化型烧蚀材料，熔化温度约为 1720℃，其耐烧蚀能力主要依赖熔融粘度大和气化热高，因而烧蚀时表面温度并不明显超过其熔化温度，且烧蚀均匀，烧蚀率较小（热流密度 46.09MW/m²，压力 0.15MPa，线烧蚀率为 0.47～0.54mm/s）。烧蚀时，由于石英玻璃热导率小，石英玻璃中平行于热传导方向的一定厚度层内，出现一渐次变化的熔化-软化层，这相当于使玻璃中产生热应力的温差之热面温度降至石英玻璃开始软化的温度（1300℃）以下，从而大大降低了石英玻璃中的热应力。加之石英玻璃的线膨胀系数很小，所以在使用中抗热震性能很好。

石英玻璃虽具有优良的介电-防热性能，然而它的脆性严重地影响着使用的可靠性并给安装维护带来诸多不便。在 SiO_2 基体中加入石英纤维增强，可明显改善韧性。三向石英增强 SiO_2 复合材料（简称三向石英）是一种先进的抗核加固的天线窗介电防热材料。采用涂覆 PTFE 的石英纤维编织成正交三向织物，经浸渍硅溶胶、烧结致密化和防水钝化处理而制得。三向石英的性能及其与石英玻璃的比较列于表 12。

3.6.3. 碳-石英

碳-石英即碳纤维增强石英玻璃复合材料，是用浸渍石英玻璃泥浆的碳纤维缠绕铺放成型，成型好的坯件在石墨模内热压烧结而成。

表 12 三向石英和石英玻璃的性能[2]

性 能	三向石英	石英玻璃
弯曲强度,MPa		
Z 向	102.0	65
X 向	86.7	
弯曲模量,GPa		
Z 向	14.0	
X 向	13.2	
应变,%	0.45～1.00	0.03
介电常数 ε	2.70～2.90	3.78
介电损耗角正切 tanδ	0.008	<0.001
热导率,W/(m·K)	0.838(270℃)	1.676
线膨胀系数 (15～800℃) 10^{-6}/℃	0.55	0.50
密度, g/cm³	1.78	2.20
线烧蚀率, mm/s		
小发动机燃气流(热流密度 8.8MW/m², 燃烧室压力 1.5MPa, 试样至喷口距离 110mm, 迎流夹角 30°)	0.089	
电弧加热器[比热焓 (9.79±0.7) MJ/kg, 压力 1.22MPa]	0.360	

碳纤维与石英玻璃的线膨胀系数相近，石英泥浆对碳纤维又有着良好的浸润性，所以纤维和基体在复合工艺及性能上匹配性较好。制成的碳-石英复合材料强度和韧性比石英玻璃有着明显的提高，耐烧蚀性能优于高硅氧-酚醛，易于成型大尺寸的导弹端头制品。

碳-石英复合材料作为烧蚀防热材料，介于熔化型和升华型材料之间。由于碳纤维的存在，不仅提高了力学性能，而且在烧蚀过程中使石英玻璃吸热更加充分、均匀，熔融更加完全，加厚了二氧化硅液态层，加上有碳纤维网架的阻塞作用(不像高硅氧-酚醛在烧蚀过程中因酚醛树脂热解造成结构疏松)，在高压、高剪力作用下液态层流失较少，因而提高了耐烧蚀性能。随着驻点焓值增大，碳-石英的线烧蚀率明显增大，这反映了与高硅氧-酚醛相类似的熔化烧蚀特性。与碳-碳相比，在高比热焓下烧蚀率相差较多，在低比热焓高驻点压力下相差较少，甚至接近。这说明，熔化型烧蚀材料对比热焓值敏感，而升华型烧蚀材料对比热焓值不敏感。因此，碳-石英复合材料适宜在驻点压力较高、比热焓不太高的热流条件下使用。特别是当热流环境中同时伴随有一定的粒子浸蚀条件时，由于碳-石英在烧蚀过程中保留有一层粘滞的液态层，更能发挥出碳-石英耐烧蚀、抗侵蚀的优异性能。碳-石英性能列于表 13。

表 13 碳-石英的性能[2]

性 能	碳-石英			石英玻璃
	单向排列	正交排列	端头	
密度,g/cm³	2.0		1.965	2.16
碳纤维含量,%(体积)	30		25	
弯曲强度,MPa	588	294	8.43～10.29 (轴向)	50.47
			15.48～25.58 (径向)	
拉伸强度,MPa		52.9	3.60(轴向)	
			6.30(径向)	
拉伸弹性模量,GPa		25.78		
泊松比		0.14	0.11～0.13	
断裂应变,%		0.32	0.36(轴向)	
			0.32(径向)	
剪切强度,MPa	24.5			
冲击强度,MPa·cm	4.09		0.1	
断裂功, J/m²	7.9×10^3		5.94～11.3	
线膨胀系数(室温～900℃),10^{-6}/℃	0.69		2.57	0.54
热导率, W/(m·K)				
500℃		0.799	2.477	
900℃		1.248	3.127	
1300℃		1.749	3.591	
比热容, J/(g·K)				
700℃		1.306		
1000℃		1.403		
1300℃		1.482		
辐射系数				
室温	0.85			
787℃	0.78			
1144℃	0.70			

参考文献

[1] 《中国大百科全书·航空航天》,278～279 页,430～431 页,中国大百科全书出版社,北京·上海,1985 年。

[2] 于翘主编,《导弹与航天丛书·材料工艺》,下册,1～85 页,宇航出版社,北京,1993 年。

[3] 王希季主编,《导弹与航天丛书·航天器进入与返回技术》,下册,45～108 页,宇航出版社,北京,1991 年。

[4] Полежаев, Ю. В., Юревич, Ф., Е., "Тепловая защита", стр. 23～26, стр. 244～251, Энергия, Москва, 1976.

[5] 汪乔森译,火箭导弹技术,(11),55～65(1961)。

[6] Васильев, В. В., Тарнопольский, Ю. М., "Композиционные материалы, справочник", стр. 64～82, Машиностроение, Москва, 1990.

[7] Fitzer, E., *Carbon*, **25**(2), 163～190(1987).

[8] McAllister, L. E., Lachman, W. L., in "Handbook of Composites", vol. 4, pp. 111～175, N, HP～C, 1983.

[9] Weber, G. W. et al., in "Extended Abstracts 13th Conference on Carbon", p. 68, p. 213, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1977.

shaozui jishu

烧嘴技术 Burner Technology

于遵宏 华东理工大学洁净煤技术研究所

1. 烧嘴技术基础 …… 39
1.1. 燃烧化学 …… 39
1.1.1. 燃烧计算 …… 39
1.1.2. 化学反应速率 …… 41
1.2. 燃料燃烧 …… 42
1.2.1. 着火与火焰传播 …… 42
1.2.2. 火焰结构及其稳定 …… 43
1.3. 射流混合 …… 45
1.3.1. 自由射流混合 …… 45
1.3.2. 旋转射流混合 …… 46
2. 气体燃料烧嘴技术 …… 48
2.1. 气体燃料类别 …… 48
2.1.1. 天然气 …… 48
2.1.2. 炼厂气 …… 48
2.1.3. 人造煤气 …… 48
2.2. 气体燃料烧嘴技术 …… 48
2.2.1. 有焰烧嘴 …… 50
2.2.2. 无焰烧嘴 …… 52
3. 液体燃料燃烧及烧嘴技术 …… 54
3.1. 液体燃料及雾化 …… 54
3.1.1. 液体燃料性质 …… 54
3.1.2. 燃油雾化 …… 54
3.2. 蒸发与燃烧 …… 56
3.2.1. 蒸发 …… 56
3.2.2. 燃烧 …… 56
3.3. 燃油烧嘴技术 …… 57
3.3.1. 机械式（油压式）雾化烧嘴 …… 57
3.3.2. 介质雾化式烧嘴 …… 58
4. 固体燃料的烧嘴技术 …… 61
4.1. 煤粉烧嘴 …… 61
4.1.1. 直流式烧嘴 …… 61
4.1.2. 旋流式烧嘴 …… 62
4.2. 水煤浆气化烧嘴 …… 63
4.2.1. 调制水煤浆 …… 63
4.2.2. 水煤浆气化烧嘴 …… 63
参考文献 …… 63
基本参考文献 …… 64

燃烧通常指燃料与氧化剂之间进行的强烈化学反应及其伴随的发热发光现象。燃烧同时存在着流体流动、传质、传热等物理过程和本征化学反应过程。前者通过温度与浓度影响化学反应，燃烧反应又通过温度、压力、浓度等因素给物理过程以作用。

用来实现燃料燃烧过程的装置称为燃烧装置。烧嘴（燃烧器）是装置的核心，是将压能转化为动能，实现燃料与空气合理混合、使燃料稳定着火和完全燃烧的设备。烧嘴与炉体匹配，合理组织燃烧过程，以保证炉子满足工艺要求和技术经济指标先进。烧嘴应在规定负荷条件下保证燃料合理燃烧与过程稳定，组织火焰，使其具有一定的方向、形状与刚性；结构简单、使用方便、坚固耐用。

由于气体、液体和固体燃料燃烧过程各有特点，即使同一种燃料也因炉子的工艺要求不同而采用不同类型的烧嘴，致使其型式颇多。本条目循着烧嘴技术基础、气体燃料烧嘴技术、液体燃料燃烧及烧嘴技术、固体燃料烧嘴技术依次叙述。

1. 烧嘴技术基础

1.1. 燃烧化学

1.1.1. 燃烧计算

以质量守恒和化学计量关系为基础，计算燃料完全燃烧所需氧化剂（空气、氧）量和烟气产量；以能量衡算为基础，计算最高燃烧温度。

（1）燃料完全燃烧理论耗氧与空气量 除灰分与微量元素外，各种形态的燃料一般含有碳、氢、氧、氮、硫

元素。不计氮的氧化反应，所谓完全燃烧就是将燃料中的碳、氢、硫燃尽为CO_2、H_2O和SO_2。燃烧反应的化学计量式以及15.6℃和101.5917kPa时的燃烧热如下[1]：

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H=-394.1994\text{kJ/mol} \tag{1}$$

$$C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO \qquad \Delta H=-110.6216\text{kJ/mol} \tag{2}$$

$$CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H=-283.5778\text{kJ/mol} \tag{3}$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H=-286.8806\text{kJ/mol} \tag{4}$$

$$S+O_2 \longrightarrow SO_2 \qquad \Delta H=-297.4016\text{kJ/mol} \tag{5}$$

上述诸式中，碳（石墨）、硫为固态，水为液态，其余为气态。

对既定燃料，视计算方便，取kg、kmol或m^3为计算基准，求出计算基准下碳、氢、氧与硫的原子重量（kg数），分别记为m、n、a和b。参见(1)、(4)、(5)式，并约定燃料中其余组分不参与燃烧反应，燃料完全燃烧的化学计量式可表示为：

$$C_mH_nO_aS_b+\left(\frac{4m+n-2a+4b}{4}\right)O_2 \longrightarrow mCO_2+\frac{n}{2}H_2O+bSO_2 \tag{6}$$

据此可得到该燃料在约定计算基准下完全燃烧所需理论氧量V_i，例如：

$$V_i=22.4\left(m+b+\frac{n}{4}-\frac{a}{2}\right),\ m^3/kg$$

干空气中含氧体积百分数为21%时，耗理论空气量V_0为

$$V_0=\frac{22.4}{0.21}\left(m+b+\frac{n}{4}-\frac{a}{2}\right),\ m^3/kg$$

文献[1]列出了常见燃料完全燃烧耗理论氧与空气量以及燃烧产物量。

(2) 过剩空气　为了实现燃料完全燃烧，工程上采用比理论量更多的空气。实际干空气量V_k与理论干空气耗量V_0之比称为空气系数

$$\alpha=\frac{V_k}{V_0} \tag{7}$$

当$\alpha=1.25$时，意味着有25%的空气过剩。有时也称α为空气过剩系数。但在部分燃烧时，$\alpha<1$，则名不符实。

空气系数大小对工业炉窑、锅炉等热力设备运行的经济效益有显著影响。α偏低，燃料不完全燃烧损失增加；α偏高，排烟热损失增加。α值因燃料种类、燃烧方式与烧嘴性能而异，α的最佳值，即为燃烧损失与排烟热损失之和最低。国家标准GB 3486—83《评价企业合理用热导则》中，列出了空气系数的管理标准，摘要列于表1。

表1　工业炉标准空气系数（GB 3486—83）

燃　料	燃烧方式	空气系数
煤	机械化加煤	1.2～1.4
	人工加煤	1.3～1.5
煤粉	人工调节	1.2～1.3
重油	自动调节	1.15～1.2
	人工调节	1.2～1.3
气体燃料	自动调节	1.05～1.2
	人工调节	1.15～1.25
	喷射式调节	1.05～1.15

当燃料中含氮量可以忽略，且燃烧产物中不含氢、甲烷、一氧化碳等可燃组分时，记y_{N_2}、y_{O_2}分别为干烟气中氮与氧的体积百分数，用下式可以计算某燃烧过程和操作条件下的空气系数

$$\alpha=\frac{1}{1-\frac{79}{21}\frac{y_{O_2}}{y_{N_2}}} \tag{8}$$

(3) 燃烧产物（烟气）计算　目的是获得烟气产量与烟气成分。当燃料中含有氮，约定计算基准，由燃料组成求出碳、氢、氧、硫与氮的原子含量（kg）m、n、a、b与c。当碳、氢与硫完全燃烧时，化学计量式为：

$$C_mH_nO_aS_bN_c+\left(\frac{4m+n-2a+4b}{4}\right)O_2 \longrightarrow mCO_2+\frac{n}{2}H_2O+bSO_2+\frac{C}{2}N_2 \tag{9}$$

以干空气为氧化剂时，理论烟气产量为：

$$N_0=4.76(m+b)+1.44n-1.88a+0.5c,\ \text{kmol} \tag{10}$$

当空气系数为α时，仍以干空气为氧化剂，实际烟气产量

$$N_k=4.76\alpha(m+b)+n(0.25+1.19\alpha)-a(2.38\alpha-0.5)+0.5c,\ \text{kmol} \tag{11}$$

据此，可以计算实际烟气中各组分的摩尔%（体积）：

$$\left.\begin{aligned} y_{CO_2}&=\frac{m}{N_k}\\ y_{H_2O}&=\frac{n}{2N_k}\\ y_{SO_2}&=\frac{b}{N_k}\\ y_{N_2}&=\frac{3.76\alpha(m+b+0.25n-0.5a)+0.5c}{N_k}\\ y_{O_2}&=\frac{(\alpha-1)(m+b+0.25n-0.5a)}{N_k} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

(4) 发热值的计算

a. 煤发热值计算　煤发热值由氧弹式量热计测量，也可进行近似计算，如下式[2,3]：

$$Q_g=340.95C+1322.98H+68.38S-15.31A-119.86(O+N),\ \text{kJ/kg} \tag{13}$$

式中　C，H，S，A，O和N——分别为煤干燥基中碳、

氢、硫、灰、氧和氮的重量百分含量；

Q_g——煤干燥基高热值（高发热值），kJ/kg。

当已知煤工业分析数据时，可用下式估算分析基高热值：

$$Q_g=339C'+4.1868\ (96-\beta W)\ (V+W),\ \text{kJ/kg} \tag{14}$$

式中 C'——煤分析基中固定碳重量百分含量；

W——煤分析基中水分重量百分含量；

V——煤分析基中挥发分重量百分含量；

β——系数（当 $W<5$ 时 $\beta=0.065$，当 $W>5$ 时 $\beta=0.05$）。

b. 液体燃料发热值计算　在无实测数据时可用下式近似计算[4]：

$$Q_g=339.13C+1256.04H+108.86\ (S-O),\ \text{kJ/kg} \tag{15}$$

式中 C，H，S，O——分别表示燃料油中碳、氢、硫、氧的百分含量（重量）；

Q_g——燃料油高热值，kJ/kg。

c. 气体燃料发热值计算　当气体燃料（标准状态）所含组分百分含量以及纯组分的热值已知时，其发热值采用线性组合计算[5]：

$$Q=\sum y_iQ_i \tag{16}$$

式中 Q——气体燃料发热值，可为高热值亦可为低热值，但应与纯组分取值对应，kJ/m³；

Q_i——纯组分 i 的高热值或低热值，kJ/m³；

y_i——i 组分的体积分率。

(5) 燃烧温度　燃料的燃烧温度与燃料种类、燃料成分、燃烧条件、传热条件等多方面因素有关，可通过热量衡算的途径求得。约定 0℃（273K）为计算基准，参与燃烧的物质种类有燃料、空气、蒸汽（雾化介质，不用蒸汽雾化时为零），记它们进入燃烧系统状态到计算基准状态的焓变分别为 ΔH_f、ΔH_a、ΔH_s；燃料在计算基准温度下进行燃烧反应的焓变 ΔH_R，如为完全燃烧反应，在数值上等于燃料燃烧热的负值。如果没有全部燃烧，应由反应生成物与反应物焓差算得；反应产物自计算基准温度升至最终温度的焓变 ΔH_P；传给环境（被加热介质以及热损失）的热量为 Q。由热力学第一定律[6]知

$$\Delta H_f+\Delta H_a+\Delta H_s+\Delta H_R+\Delta H_P=Q \tag{17}$$

给定燃料种类、成分与状态；空气、蒸汽的数量与状态；燃烧反应程度（含 CO、H_2、H、O、OH、N、NO 的数量，通称热分解，工程上高于 1800℃才予以估计）；以及传热量，由（17）式算得的最终温度即为操作温度。

当 $Q=0$，且完全燃烧，最终温度称为理论燃烧温度，系指定燃料在某一燃烧条件下所能达到的最高温度。如果 $\Delta H_f=0$，$\Delta H_a=0$，空气系数为 1，雾化蒸汽为零，$Q=0$，完全燃烧，最终温度称为燃料理论燃烧温度或发热温度，它只与燃料性质有关。

1.1.2. 化学反应速率

燃烧过程是物理过程与化学过程的综合过程，即燃烧过程的表观（宏观）反应动力学由传递速率和本征化学反应速率共同决定。理论和实践都表明，在燃烧的条件下，化学反应速率其快，在瞬间中完成。下文就反应机理和影响反应速率的因素进行定性叙述。

(1) 燃烧反应机理概述　化学反应机理是以分子（原子、原子团）尺度对化学反应过程的描述。有关化学反应机理的理论有两种，即分子热活化理论和链锁反应理论。

a. 分子热活化理论　认为只有活化分子才具有撞击分子破坏原有键并产生新键所需的最小能量（活化能），即只有活化分子之间的碰撞才会引起化学反应。根据 Maxwell-Boltzmann 的分子能量分布定律，具有能量等于和大于活化能的分子数为：

$$N_E=N\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{18}$$

式中 N_E——具有能量等于和大于活化能的分子数；

N——气体的总分子数；

E——活化能，kJ/mol；

R——通用气体常数，kJ/(mol·K)；

T——温度，K。

活化能是衡量反应物化合能力大小的主要参数，也是反应速率对温度敏感程度的标志。其值愈低，反应物化合能力愈强，但反应速率对温度的敏感程度较小[7]。饱和分子间进行化学反应的活化能较大，例如煤油与空气燃烧的活化能约为 167.5kJ/mol；饱和分子与基（根）以及分子与离子间反应活化能较小，一般为 42kJ/mol 以下；基与离子之间进行反应，活化能几乎为零。

按照分子热活化理论，提高反应物温度是增加活化分子数目的途径。

b. 连锁反应理论[8]　在常规条件下，大多数气体燃料燃烧规律与分子热活化理论相符。但氢与氧在 700℃则瞬间完成燃烧反应；醚蒸气氧化时出现冷焰现象（尚未达到正常着火温度时，已出现的火焰）均与分子热活化理论相悖。在这一背景下，逐渐形成了连锁反应理论。它指出，化学反应经过若干中间基元反应才完成，经过链生成、链增长与链中断 3 个阶段。

链的形成是由反应物生成活性中间产物（活化中心）的过程。活性中心大都是很不稳的自由原子、自由基。该过程可通过光化作用、高能电磁辐射或引入微量活性中心来实现。链的增长是由活性中心与反应物作用产生新的活性中心的过程。有不分枝连锁反应与分枝连锁反应

两大类。如果每一中间反应完成后，反应始末的活性中心数不变，称为不分枝连锁反应；如果活性中心数增值，则称为分枝连锁反应。链中断是由于活性中心彼此间的碰撞，以及活性中心与器壁或杂质之间的碰撞，因生成稳定分子，活性中心销毁，链中断。

由于活性中心是一些不稳定的原子或离子（带电荷的原子或原子团），其与原始反应物进行反应所需活化能比原始反应物之间反应的活化能小得多。因此，反应速率大为提高。光谱分析发现，火焰中存在自由基（·OH）和大量氢原子，这意味着燃烧反应存在中间反应物和活性中心；在燃烧过程中还存在感应期和爆炸式反应等分枝连锁反应特征迹象，所以人们认为碳氢化合物燃烧是复杂的分枝连锁反应。但其细节还有待研究。

（2）影响燃烧化学反应速率的因素　化学反应速率方程目前都是由实验测试得到的。在消除传递过程对反应速率影响条件下测得的反应动力学表达式称为本征动力学方程。对一定的体系而言，即在活化能与频率因子一定条件下，本征反应速率主要是温度与各组分浓度的函数。

烃类燃烧属不可逆反应，随温度升高，燃烧速率呈指数函数上升。温度是保证燃烧完全的主要条件，工程上采用预热空气、预热燃料、适宜的空气系数来组织燃烧目的之一是获得高的燃烧温度。

浓度是影响反应速率的又一因素。反应级数表示反应速率对于反应物浓度变化的敏感程度，级数愈高，浓度对反应速率的影响愈大。受化学反应计量方程和物料衡算关系的约束，瞬时浓度主要由燃烧混合物的进料比决定。实验表明，当进系统的燃料与氧化剂摩尔比等于化学计量比时，燃烧反应速率最大。惰性气体愈少，燃烧速率愈大；压力愈高，燃烧速率愈大。

1.2. 燃料燃烧

1.2.1. 着火与火焰传播

（1）着火　是燃料与氧化剂形成可燃混合气体燃烧前的一个阶段。在该阶段中化学反应速率瞬间由低速跃为高速，具有爆炸式化学反应的特点。着火有自燃与点燃两种方式。

关于自燃着火机理有两种理论，即分子热活化理论与连锁反应理论。前者认为自燃是由于可燃气体混合物化学反应放出的热量大于其向周围散失的热量，热量积累导致温度不断升高，反应速率加速，当其达到很高值（热力爆炸）而着火；后者认为自燃不一定依靠热量积累自行加速化学反应速率，在分枝连锁反应中，活性中心的增殖积累，使反应自动加速，当达到很高值（连锁爆炸）而着火。

实际自燃过程中，两种机理可能同时并存，并相互促进。低温时，分枝连锁反应起主导作用；高温时，分子热活化起主导作用。

着火温度不是燃料的固有特性，它与燃料活性、可燃混合物的压力与组成以及散热条件等因素有关。一般手册中给出的着火温度都是在特定条件下测试得到的，与工业燃烧条件未必相同。在热活化理论指导下得出着火温度 T 与压力 P 之间的临界关系，见图1；一定压力下，对应某一着火温度的浓度范围（浓度界限）见图2。

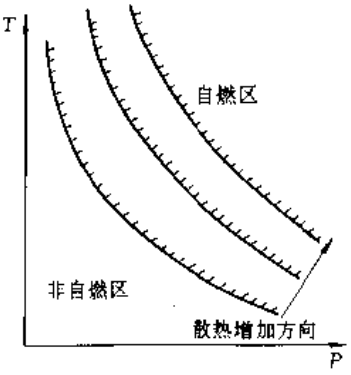


图1　着火的温度与压力间的临界关系

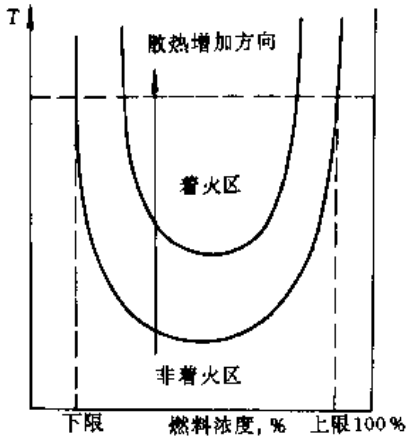


图2　着火的浓度界限

某些气体和液体燃料与空气混合物在大气压下的着火温度以及类似上述自燃过程煤的着火温度见表2。

表2　某些燃料的着火温度

燃料名称	着火温度，℃	燃料名称	着火温度，℃
航空汽油	390～685	高挥发分烟煤	200～400
原油	360～367	低挥发分烟煤	300～500
重油	336	无烟煤	600～700
煤油	250～609	焦炭	700
泥炭	225～280	炭黑	560～600
褐煤	200～350		

连锁反应理论能较好解释着火半岛现象，见图 3。在一定温度下，存在高低两个压力自燃着火界限。连锁反应机理认为温度一定时，链分枝速率常数几乎与压力无关，而链的销毁速率常数则与压力有关。压力低时，分子扩散速率增加，活性中心易于与器壁相撞而销毁。当压力低到某一数值时，链分枝速率常数小于链的销毁速率常数，出现了低自燃着火界限；随压力提高，活性中心与器壁碰撞机会减少，但它们彼此之间相互碰撞的机会增加，当出现链分枝速率常数小于链的销毁速率常数时，出现了高自燃着火界限；随着压力提高，放热逐渐增加，热量积累导致反应自动加速，从而出现了第三（热自燃）着火界限。

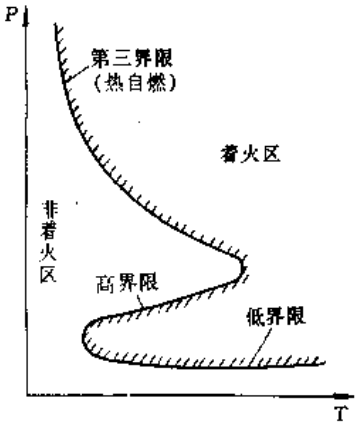


图 3　着火半岛
（烃与空气的混合气的着火界限）

分子热活化理论不能解释着火半岛现象，从该机理得到的结论是：着火临界压力提高，着火温度单调下降。

点燃又称强制着火。在燃烧装置中，一般不具备自燃着火条件，需靠外加热量点燃可燃混合气。因燃料点燃的难易，点燃的方法有电火花点火、电弧点火、炽燃物点火与火焰点火。火焰点火能量大，点火可靠，常用于点燃低热值煤气、重油和粉煤。

（2）火焰传播　预混气体在某处点燃后，形成一层薄的火焰面（又称火焰锋面、火焰前沿、燃烧波、反应波）并不断向未燃气体移动，使之一层一层着火、燃烧，这种现象称为火焰传播。火焰传播有缓燃与爆燃（爆震）两种形式。缓燃是火焰锋面以导热和对流（对煤粉燃烧而言，辐射将占重要份额）方式将热量传给可燃混合物引起的火焰传播，常见工业燃烧装置的火焰传播均为缓燃；爆燃则是绝热压缩引起的火焰传播。燃料燃烧后，高温烟气膨胀，产生压力波，导致未燃混合物绝热压缩，温度大幅度升高，迅速着火，属不稳定燃烧。

预混气流的燃烧过程就是火焰传播过程。根据气体流动状态不同，火焰传播可分为层流火焰传播（或称层流燃烧）以及湍流火焰传播（或称湍流燃烧）。

a. 层流火焰传播　火焰面界于预混可燃气与燃烧产物之间，极薄；不大于 1mm，由预热区和反应区（燃烧区）构成。由于导热和扩散（含浓度与活性中心）的原因，在预热区中，预混可燃气温度不断升高，浓度不断下降，该区中化学反应速率很小，可略而不计。在反应区中，化学反应速率急剧上升，温度达到燃烧界限，约有 95%～98%的燃料在该区中完成燃烧反应。伴随反应进行，反应物浓度进一步降低，产物浓度进一步增加。

火焰传播速度因可燃混合气的性质、组成、压力、温度以及所含杂质的种类和数量而异，其值为每秒零点几米到几米不等。

b. 湍流火焰传播　湍流火焰传播与层流一样，依靠燃烧产物与未燃混合气之间热量与质量（含活性中心）交换形成的化学反应区在空间的移动。但湍流火焰发光区较厚，火焰轮廓较模糊，火焰较短。火焰传播速度与湍流脉动速度、温度、压力、燃料性质与组成等因素有关。其值远较层流火焰传播速度大，每秒竟达数十米。

1.2.2.　火焰结构及其稳定

由燃烧前沿和正在燃烧的质点所包围的空间，称为火焰。按气流的流动状态，火焰被区分为层流火焰与湍流火焰；按燃料与氧化剂混合程度，火焰被分为预混燃烧火焰、扩散燃烧火焰和部分预混燃烧火焰。

（1）预混火焰　燃烧之前，燃料与氧化剂已经混合均匀。对气体燃料而言，已经达到分子尺度混合均匀，燃烧过程中混合时间为零，燃烧时间全由反应动力学因素决定，故又称动力燃烧。

a. 层流火焰　可燃混合物在管口燃烧形成锥形火焰。如空气系数 $\alpha \geqslant 1$，只形成内锥燃烧前沿，见图 4，大部分燃料在此处完成燃烧反应。其上游为可燃混合物，下游为燃烬带和燃烧产物。如果 $\alpha < 1$，除产生内锥外，还产生一个外锥，它是由射流从周围卷吸空气与内锥未燃烬的燃料燃烧生成。

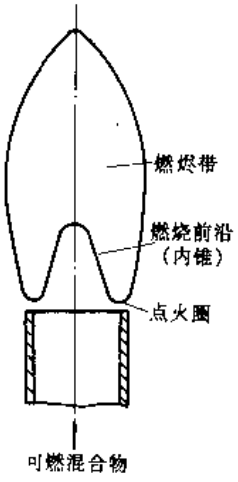


图 4　层流预混火焰的形状

内锥前沿为一曲面，其上每一点气流的法线分速度与燃烧正常（法线）传播速度平衡，保持燃烧前沿面在法线方向稳定。锥底略大于管口，有一小水平段，系燃气压力稍大于大气压所致。此处火焰传播速度与运动速度大小相等方向相反，具有点火功能，称为点火圈，使火焰稳定在管口上。

火焰长度随管口直径和气流速度增加而增加，随传播速度增加而减小。如果气流速度大于火焰传播速度则脱火（吹灭）；反之，则回火。

b. 湍流火焰　是预混可燃混合物由管口湍流喷出燃烧形成的火焰，轮廓如图5所示。大部分燃料在2区中燃烧，其燃烧速率较层流燃烧前沿处的燃烧速率慢。



图5　湍流火焰形状

1—可燃混合物；2--湍流燃烧前沿；3—燃烬区

预混湍流火焰长度随气流速度增加而增加；气流速度不变时，随管口直径增加而增加；随火焰传播速度增加而缩短。当气流速度超过临界回火速度时，不会回火。湍流火焰稳定的关键是防止脱火。湍流质点脉动具有连续点火作用，但在高的气流速度时需通过稳焰器稳定火焰。

（2）扩散火焰　扩散燃烧中燃料与氧化剂之间的混合是在烧嘴之外的燃烧空间中进行的。当流股以层流状态运动时，混合靠分子扩散完成，燃烧火焰称为层流扩散火焰；当流股以湍流状态运动时，混合靠湍流扩散和分子扩散完成，燃烧火焰称为湍流扩散火焰。扩散燃烧时间由混合与反应动力学双重因素决定，视其消长，决定孰为控制步骤，或双重控制。扩散燃烧在工业上应用极广，绝大多数为混合控制。

a. 层流扩散火焰　当燃料与空气自喷嘴层流进入燃烧室时，扩散火焰结构示意于图6。两股射流界面上，燃料与空气分子相互扩散。在某一界面上，反应物之间达到化学计量比，形成燃烧前沿。燃烧产物同时向两个相反方向扩散，火焰形成组成各异的4个区：纯煤气（燃料）区、煤气与燃烧产物的混合区、空气与燃烧产物混合区以及纯空气区。A面为火焰锋面，实际上有一定厚度。

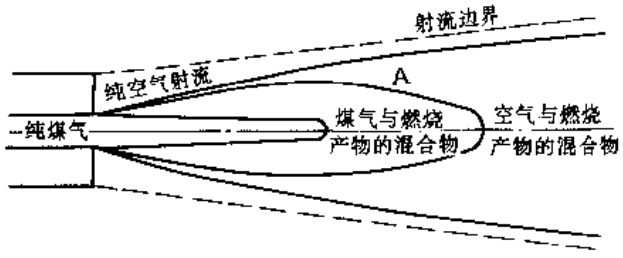


图6　层流扩散火焰结构

当煤气在静止空气中燃烧时，火焰长度随煤气流率（处理量）增加而增长，与喷嘴直径无关；当煤气出喷口的流速一定时，火焰长度随喷口直径增加而增加。

层流扩散火焰断面上的浓度与温度分布见图7。

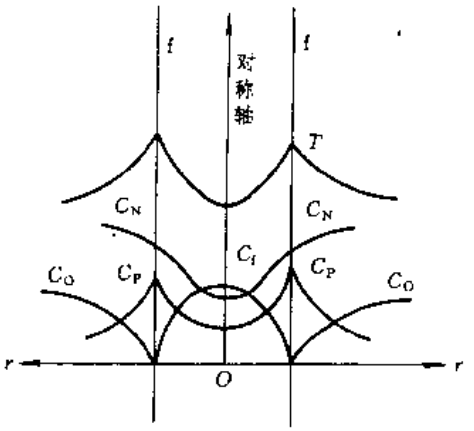


图7　理想情况下层流扩散火焰断面上浓度与温度分布

f—火焰锋面；T—温度；C_f—燃料浓度；

C_O—氧浓度；C_P—燃烧产物浓度；C_N—氮浓度

b. 湍流扩散火焰　随燃料与空气流速增加，扩散火焰由层流向湍流过渡。层流时，火焰外形规整；过渡区，火焰末端出现局部湍流，见图8，随流速增加，火焰末端颤动区增加，逐步向喷口移动，火焰亮度明显降低，出现噪声。

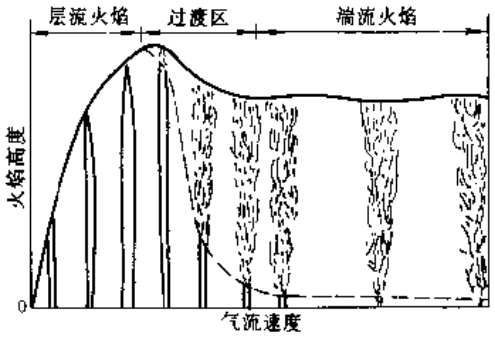


图8　扩散火焰形状随气流速度变化

湍流扩散火焰由于脉动所致，不存在明显界限。图9给出了氢与空气湍流扩散火焰的浓度分布。喷口直径为4.8mm，氢气流速为49m/s，取样高度分别为31.6cm、23cm、15.4cm，浓度分布对应示于图9的1、2、3。

（3）火焰稳定方法　扩散火焰不存在回火现象，只存在脱火可能。工业上常采用钝体、旋转射流、壁面凹槽、逆向射流、大速度差同向射流等方法建立高温回流区点

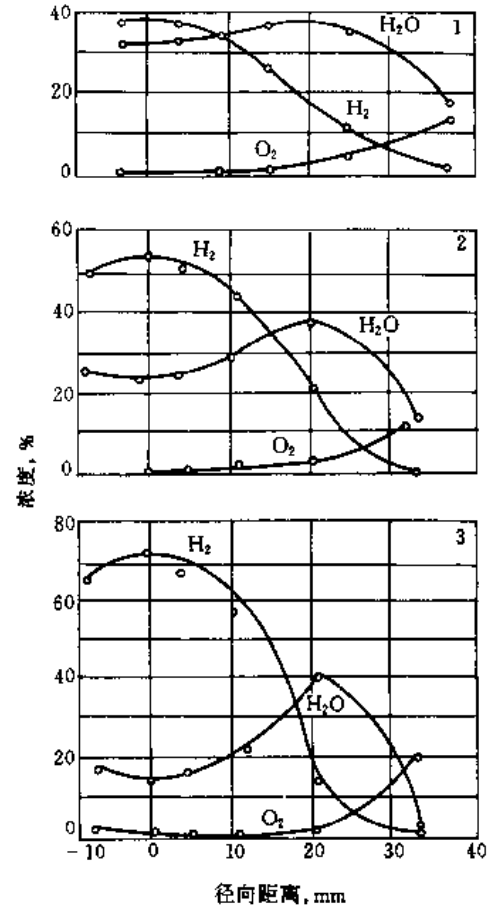


图 9　氢-空气湍流扩散火焰浓度分布

火源，防止脱火。这些途径同样可用于防止预混火焰脱火。防止预混火焰回火的措施有：恰当设计喷口尺寸，并保证流速均匀；大于火焰传播速度；或附以喷口冷却，降低火焰传播速度。

1.3.　射流混合

射流因是否受容器壁约束有自由射流与受限射流两种类型[9,10]。如果射流中还存在切向运动速度，则称其为旋转射流。射流的重要特征是卷吸周围介质，燃烧装置正是利用这一特性实现不同组成、不同温度流股间的混合，组织火焰与流场，达到工艺目的。射流是烧嘴技术的基础。

1.3.1.　自由射流混合

流体自喷口喷出，射入无限空间，其与周围流体（静止或流动）相互作用，称为自由射流。如果喷口为圆形，则称圆射流，流场呈轴对称；如果喷口为条形，则称平面射流。烧嘴有圆形、方形，其尺寸相对炉膛一般较小，可近似看为自由射流。水煤浆与渣油气化则为受限射流。

射流的典型速度梯度为 6000/s，约在 3mm 距离内将静止流体加速到 20m/s，是实现混合的重要手段。

（1）自由圆射流结构　流体（例如气体燃料）以速度 u_0 从直径为 d_0 的喷口中射出，若周围流体（例如空气）静止，当雷诺数（Reynolds）（以 d_0 为特征尺寸）≥300 时，则为湍流射流。由于其与周围流体之间有速度差，流体有粘性，则产生湍流旋涡，卷吸周围流体向下游流动，射流宽度不断扩展，扩张角约 12°~14°，速度不断减慢。射流结构示意图见图 10。

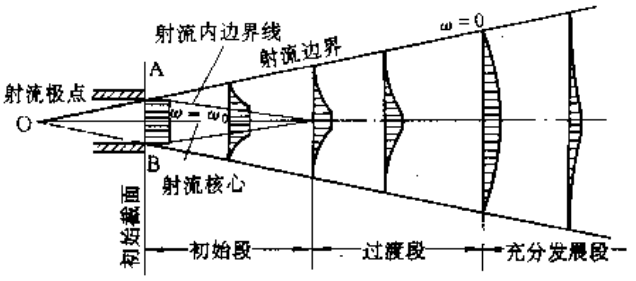


图 10　自由射流结构

a. 初始段　刚出喷口（AB 截面）速度是均一的，由于卷吸，下游逐渐变宽，中心有一个楔形区，称为势流核心。核内各截面仍保持喷口速度 u_0，楔形轮廓线称为射流内边界线，其与射流（外）边界线（速度为零）之间的空间，称为混合区，混合区内有速度梯度。流动速度沿径向逐渐降低，至外边界线处速度为零。从工程燃烧角度看，起始段相当于火焰黑根，长度约为 $(4\sim6.4)d_0$。势核区内为纯燃料，射流（外）边界线上燃料速度为零。

b. 过渡段　该段射流轴线速度已不再保持起始速度 u_0，整个区域均为混合区。射流轴线上流速与燃料浓度最大，射流边界线上流速与燃料浓度为零。在过渡段内，轴线各截面上速度分布不断变化。该段长度约为 $(6.4\sim8)d_0$。

c. 基本段　又称自模段、充分发展段。射程各截面上，速度与浓度分布对应相似，呈正态分布。与过渡段相同，轴线上速度、浓度最大，射流边界线上两者均为零。该段约 $100d_0$ 或更长。射流边界线的交点，称为射流极点。自射流极点至喷口的距离约 $(4\sim5)d_0$。

（2）自由圆射流混合

a. 卷吸特性　沿射程、湍流混合边界层不断扩展，但射流总动量守恒。由于卷吸，射流质量不断增加。卷吸量与射流的湍流粘性、速度梯度以及自身与被卷吸介质的密度比有关。基本段中卷吸量由下式计算[11]：

$$\frac{m_c}{m_0}=0.32\left(\frac{\rho_n}{\rho_0}\right)^{0.5}\left(\frac{x}{d_0}\right)-1 \qquad (19)$$

式中　m_c——被卷吸入主射流中流体的质量流量，kg/h；

m_0——自喷口喷出的流体质量流量，kg/h；

ρ_n——被卷吸介质密度，kg/m³；

ρ_0——出喷口射流介质密度，kg/m³；

x——射流轴向断面与喷口截面之间的距离，m；

d_0——射流喷口直径，m。

b. 不等温圆射流的混合[12] 射流出喷口的温度为T_0，浓度为C_0；周围介质温度为T_e，浓度为C_e；射流轴线上速度为u_m，温度为T_m，浓度为C_m。记量纲一温度$\theta=\frac{T_0}{T_e}$；量纲一速度$u=\frac{u_m}{u_0}$；量纲一剩余温度$T=\frac{T_m-T_e}{T_0-T_e}$；量纲一剩余浓度$C=\frac{C_m-C_e}{C_0-C_e}$。当圆形喷口半径为$R_0$，射流轴向断面与喷口截面之间的距离为$x$，$a$为射流结构经验系数（例如0.0355），量纲一距离$L=\frac{ax}{R_0}$。

假设炽热射流外边界线与温度边界线重合，且为直线，射流扩张角与加热无关。沿射流轴线量纲一速度与量纲一距离的关系示于图11。由图看出，θ愈大，射流速度沿轴线下降愈快。意味着炽热射流射入冷空间，速度衰减较快，射程较短；如果炽热射流射入较热空间，速度衰减较慢，射程较长。当$u=1$时，不同θ值对应的量纲一距离为势流核心的量纲一长度，θ增加，势流核心长度缩短。

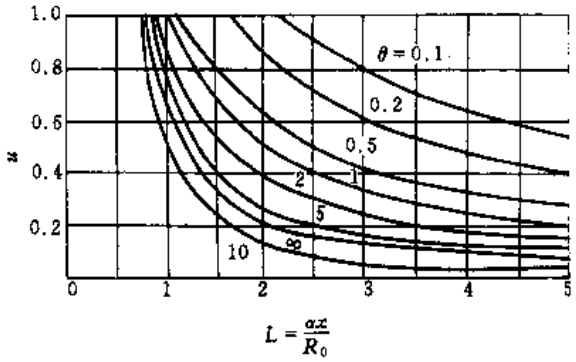


图11 沿炽热射流轴心线量纲一速度变化

沿射流轴心线量纲一剩余温度和浓度与量纲一距离的关系示于图12。由图可以看出，当θ较小时，量纲一剩余温度和剩余浓度衰减较慢，量纲一势流核心区较长。意味着射流与周围介质热量、质量交换较慢，混合较差。

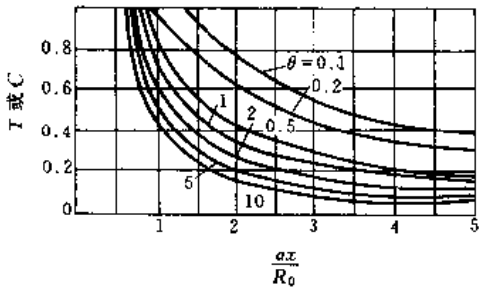


图12 沿炽热射流轴心线量纲一剩余温度及剩余浓度的变化

当θ较大时，混合较好。

c. 射流本身因燃烧而不断升温的混合[12] 约定出喷嘴燃料温度为T_0且与环境温度T_e相等；燃烧之后的温度记为T_1。轴对称射流，量纲一速度沿射流轴心线衰减规律示于图13；量纲一剩余温度和浓度沿射流轴心线衰减规律示于图14。由图可以看出，因燃烧温度不断提高，因而使射流沿轴心线的速度衰减变慢。相反，若提高出口温度T_0，反而衰减加快。类似地，由于燃烧，量纲一剩余温度与浓度沿轴心线衰减均减慢。

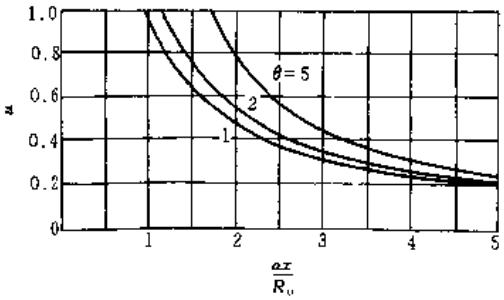


图13 射流本身有燃烧时，沿轴心线上量纲一速度的变化

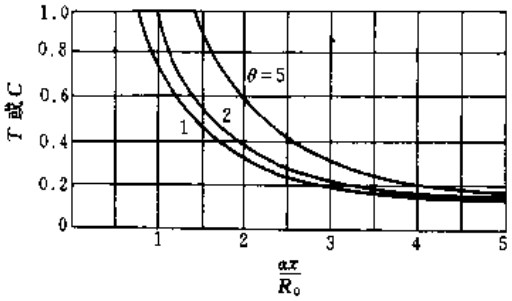


图14 射流本身有燃烧时，沿轴心线上量纲一剩余温度和浓度的变化

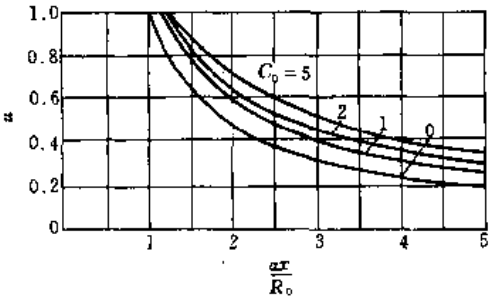
d. 气、固（液）双相射流混合[12] 假定固（液）颗粒极小，跟随性良好，即与气体无相对运动，轴对称射流。记喷口截面上颗粒（固或液）与空气质量流率比为C_0，量纲一速度沿射流轴心线的变化示于图15a。由图看出，随射流出口截面上固（液）体颗粒浓度增加，射流沿轴心线的速度衰减变慢。当$C_0=0$，则为单相自由射流，其速度衰减最快。

如果以量纲一浓度（射流轴心线不同断面上颗粒与空气质量流率比与喷口截面上颗粒与空气质量流率比之比）y对量纲一距离标绘，示于图15b。

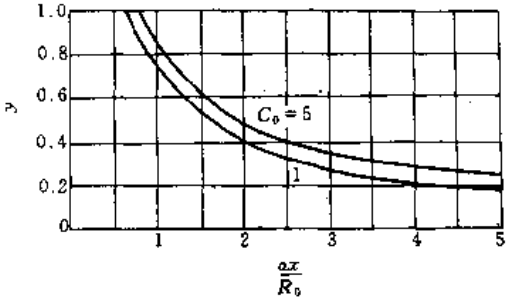
1.3.2. 旋转射流混合

旋转射流是加强混合，提高燃烧强度，控制火焰长度，稳定火焰的有效手段。

（1）旋转射流特征与旋流数 旋转射流离开喷口后，除轴向与径向速度外，还存在切向速度W_φ，在离心



a



b

图 15　两相流中，沿射流轴心线速度与浓度的变化

a. 量纲一速度的变化；b. 量纲一浓度的变化

力和惯性力的联合作用下，旋转射流呈圆台状外形，见图 16。绕射流轴有两种旋转运动。其一，在射流内部，流体做准刚体旋转，又称强制涡：

$$W_\varphi=\omega R \tag{20}$$

式中　ω——旋转角速度，rad/s；

R——距射流轴心线的垂直距离，m，

其二，射流外圆因与环境介质强烈混合，受外阻滞，形成图 16 中的阴影区，它属位流旋涡。忽略摩擦损失，不同半径上流体微团动量矩守恒，又称自由涡：

$$W_\varphi R=\text{常数} \tag{21}$$

人们将强制涡与自由涡合称为圆周旋涡或 Rankine 涡。强制涡与自由涡交界处切向速度最大。记射流边界层外

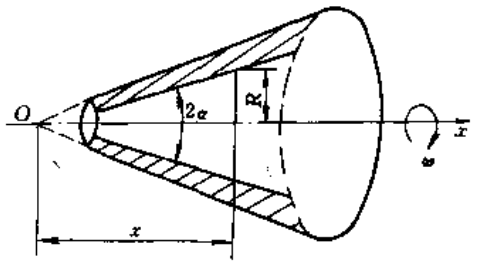


图 16　旋转射流示意图

压力为 p_e，旋涡内部压力为 p，射流气体密度为 ρ，旋涡流动部分的扩张角为 2α，其初始环量 $\Gamma=2\pi RW_\varphi$。由 Euler运动微分方程求得该旋涡内部压力：

$$p=p_e-\frac{1}{2}\rho W_\varphi^2=p_e-\frac{\rho}{8\pi^2}\left(\frac{\Gamma}{x\mathrm{tg}\alpha}\right)^2 \tag{22}$$

上式表明：旋转射流中心部分压力均低于环境压力，通常称为“负压区”；旋转射流中存在径向与轴向压力梯度，轴向压力梯度是自喷口沿轴心线方向增加，初始环量愈大，该压力梯度愈明显。径向压力梯度是同一轴向截面上，自圆心沿半径方向压力增加，即轴心线处压力最低。轴向压力梯度引起内回流；径向压力梯度强化卷吸（如为受限射流，则强化外回流），从而强化射流与环境介质之间的混合，在组织燃烧时有重要价值。

旋流数是射流旋转强度的表征，也是旋转射流动力相似的相似准数。对叶片式旋流器，见图 17。当采用平板叶片，沿半径叶片安装角 ψ 不变，旋流数 S 的近似计算式

$$S=\frac{2}{3}\left[\frac{1-\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3}{1-\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2}\right]\mathrm{tg}\psi \tag{23}$$

式中　r_1，r_2——旋流器轴枢半径与旋流器半径，mm；

ψ——平板叶片安装角。

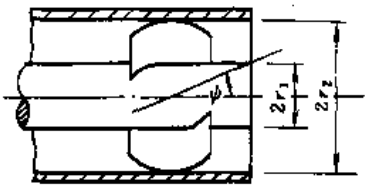


图 17　叶片式旋流器

螺旋状较长叶片环形旋流器的旋流数计算式如下，

$$S=\frac{1}{2\ (1-\varphi)}\left[\frac{1-\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^4}{1-\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2}\right]\mathrm{tg}\beta \tag{24}$$

式中　β——叶片外边缘（半径为 r_2）处的安装角；

φ——阻塞系数，$\varphi=\frac{n\delta}{2\pi r_1\cos\varphi}$；

n——切向叶片数；

δ——切向叶片厚度，mm。

（2）旋转射流混合[13]　当旋流数 $S<0.6$ 时，习称弱旋流，不产生内回流，但能提高对环境流体的卷吸，加速射流衰减；当旋流数 $S>0.6$ 时，属强旋流。在射流两个滞点之间产生回流，最大轴向速度离开轴心线，出现双峰式速度场，见图 18。

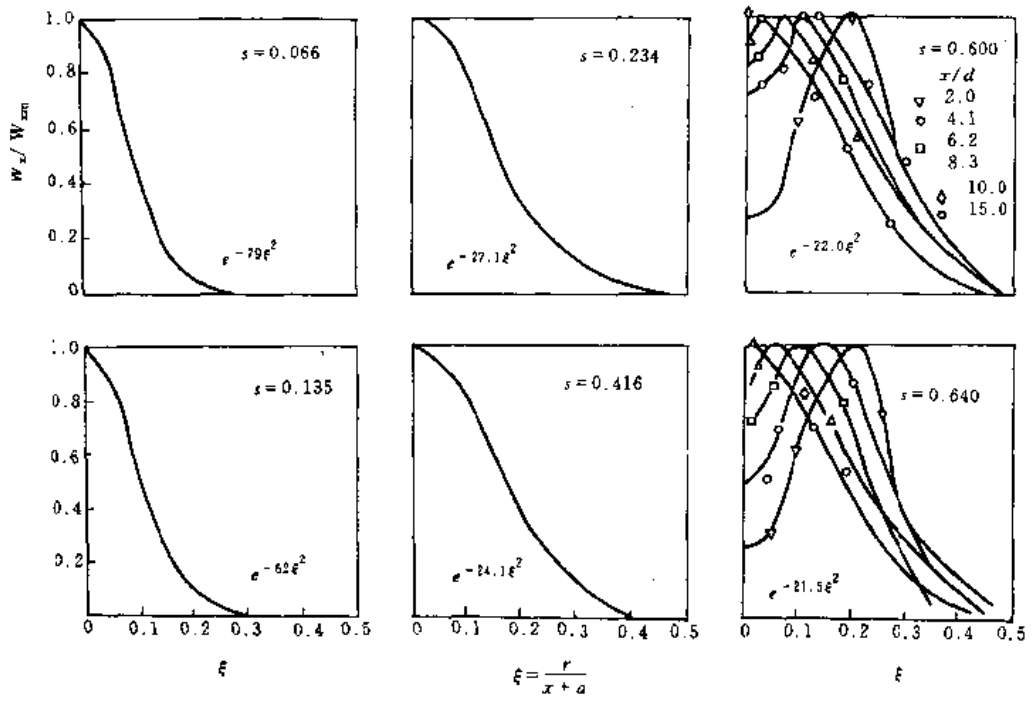


图 18 轴向速度分布随旋流数的变化情况

d ——喷口直径；x ——任意轴截面与喷口间的距离；r ——轴心线垂直截面的径向坐标；

a ——射流极点到喷口的距离，$a\approx4.6d$；ξ ——量纲一距离，$\xi=\frac{r}{x+a}$；W_x——轴距为 x、距轴心线半径为 r 处的轴向速度；

W_{xm}——轴距为 x 处轴向最大速度

实验得到旋转射流卷吸同密度介质能力与旋流数的关系式为：

$$\frac{m_e}{m_0}=(0.32+0.8S)\frac{x}{d} \tag{25}$$

式中 m_e ——被卷吸入射流中流体的质量流率；

m_0 ——自喷口喷出的流体质量流率；

S ——旋流数，$S=0\sim0.11$。

2. 气体燃料烧嘴技术

气体燃料烧嘴有多种，下文按有焰燃烧（扩散燃烧）烧嘴与无焰燃烧（预混燃烧）烧嘴逐一介绍，并把半无焰燃烧（部分预混合）烧嘴并入后者叙述。

2.1. 气体燃料类别

气体燃料因组成和发热值不同所需助烧空气量差别显著。例如 $1m^3$ 天然气燃烧需十多立方米空气，而 $1m^3$ 水煤气燃烧仅需二个多立方米空气，显然前者混合困难，后者容易。表明喷嘴技术应与燃料相匹配。

气体燃料有多种，统称为煤气。其组成一般用体积百分数表示。如计及其所含水蒸气（含量随温度、压力而变），则为湿基；不计，则为干基。前者用于计算燃料气的物理化学性质，后者用于表示特征组成。

2.1.1. 天然气

有气田天然气与油田天然气（伴生天然气）之分。因产地不同，成分与发热值差别较大，表 3 给出部分参考数据。

2.1.2. 炼厂气

有干气和液态烃两种。干气中包括催化裂化、热裂化、焦化、直馏与减粘气等多种，表 3 给出部分参考数据。

2.1.3. 人造煤气

包括焦炉气、水煤气、发生炉煤气、高炉气、地下煤气等多种。表 4 给出部分参考数据。

2.2. 气体燃料烧嘴技术[14]

烧嘴的核心是喷头，还包括调风器、燃烧道（火道）、冷却器等辅助部分。本文主要介绍喷头，侧重结构、原理及其应用条件。

表3 天然气、油田气、炼厂气(标准状态)组成与特性参考数据

名称	气体组成,%(体积)											密度 kg/m³	低热值 kJ/m³	理论空气量 m³/m³	理论烟气量 m³/m³	
	CO	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_8	C_4H_{10}	C_5以上	CO_2+H_2O	N_2				
天然气																
四川自流井	0.59	0.34	87.81		7.15		0.24				1.06	2.3	0.6079	36513	9.58	10.62
四川隆昌	0.18	0.71	93.43		2.59		0.22				1.22	1.65	0.578	35604	9.365	10.37
四川永川	0.07	0.05	92.81		5.21		0.04				0.31	1.6	0.859	36651	9.731	10.76
四川綦江	1.25		91.48		3.04		0.46				1.07	2.62	0.8019	34963	9.312	10.28
四川纳溪	0.1	0.1	95.0						2.4		0.5			35587		
四川泸州	0.2	0.5	97.8		1.1				0.2			0.2				
辽宁盘锦			84.36		8.86		4.54			2.18						
克拉玛依			84.14								1.34	1.48	0.62	35587		
油田气																
大庆			83.2		5.8		5.9		2.6	0.4	0.5	1.6				
炼厂气																
催化裂化		6.6	26.4	5.2	21.8	4.7	0.5	0.8	0.6		6.61	27.2	1.159	32803		
热裂化		6	29		25		33		5	2			1.39	65887	17.24	18.78
直馏气			7.2		35		23.1		39.8	27.4			2.53	112068	29.22	31.61
液态烃		1.67	1.39	1.11	10	19.4	39.6	12.8	12.5	1.11			2.0	91272	23.65	25.50

表4 某些人造煤气的组成与特性

名称	气体组成,%(体积)								密度 kg/m³	低热值 kJ/m³	理论空气量 m³/m³	理论烟气量 m³/m³
	CH_4	C_mH_n	H_2	CO	CO_2	N_2	O_2	H_2S				
焦炉煤气	22.5	1.9	57.5	6.8	2.3	7.8	0.8	0.4	0.483	16600	4.12	4.88
水煤气	0.5		50.0	37.0	6.5	5.5	0.2	0.3	0.715	10300	2.13	2.73
发生炉煤气	2.3	0.3	13.5	26.5	5.0	51.9	0.2	0.3	1.122	5870	1.25	2.08
高炉煤气	0.3		2.7	28.0	10.2	58.5		0.3	1.296	4000	1.12	1.96
地下气化煤气	1.8		11.1	18.4	10.3	57.6	0.2	0.6	1.188	4300		

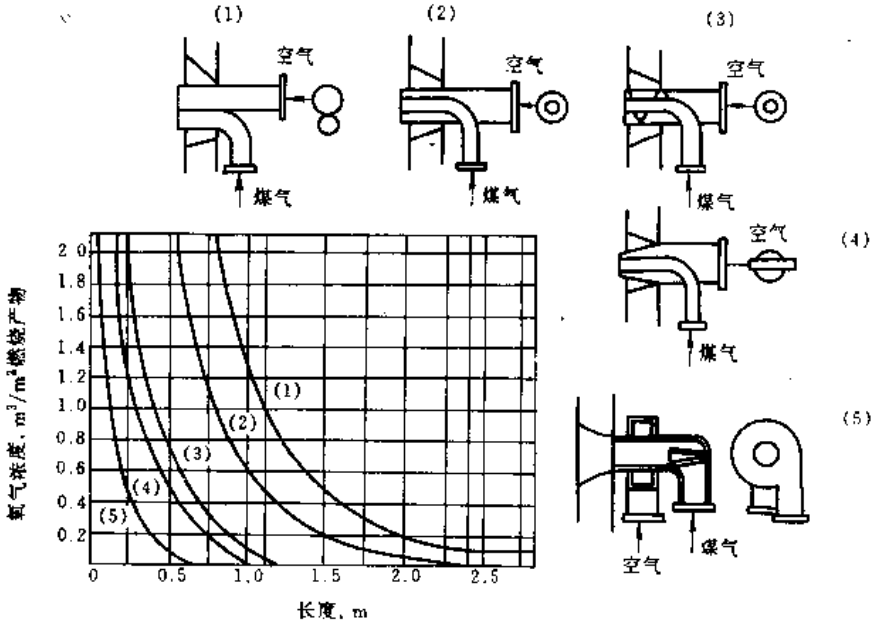


图19 烧嘴结构对火焰长度的影响

2.2.1. 有焰烧嘴

有焰燃烧的控制步骤是燃料与空气的混合速度。通过优化烧嘴结构，例如加旋、煤气与空气呈交叉射流、在不脱火的前提下提高气速、将煤气与空气分为多股细流，都能强化燃烧过程，见图19。

图中有5种不同结构的烧嘴：(1) 煤气与空气在两根管道中平行入炉；(2) 出口速度不变，同轴射流；(3) 在空气通道中加旋流；(4) 同轴交叉射流；(5) 空气与煤气管道都加旋，且有预混段。在相同使用条件下，火焰长度示于图19。火焰长度是混合优劣的标志，火焰愈长，意味着混合愈差。当然，火焰长短还取决于工艺要求。

比较表明，(3)、(4) 与 (5) 三种烧嘴结构混合效果较好。在下文介绍的工业烧嘴实例中，设计思想有的与三者之一相同；有的有所发展，如将 (3) 与 (4) 或 (4) 与 (5) 合为一体。例如：螺旋叶片式平焰烧嘴与 (3) 相同，均为空气旋流；套筒式烧嘴与 (4) 相同，均为交叉射流；扁缝涡流式烧嘴与 (5) 相同，均为双旋流；而低压涡流式烧嘴是 (3) 与 (4) 的组合，即单旋流与射流交叉；环缝涡流式烧嘴则为 (4) 与 (5) 的组合，即双旋流与射流交叉。还有针对高热值（天然气），调节火焰长度、调节炉温、低 NO_x 等特殊要求而设计的烧嘴。

(1) 套筒式烧嘴　结构示于图20。空气与煤气是两个同心套筒，出喷嘴后混合。特点是结构简单，气体流动阻力小，混合较慢，火焰较长，要求较大的燃烧空间。空气与煤压力为0.8～1kPa。

(2) 低压涡流式烧嘴　为带涡流片的涡流式烧嘴，结构示意于图21，为DW-Ⅰ型，广泛用于钢铁厂工业炉。

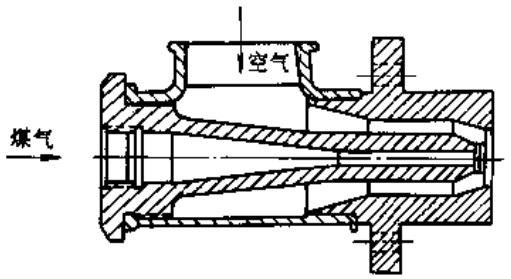


图20 套筒式烧嘴

适应于发生炉煤气、混合煤气、焦炉气。涡流导向片叶片角度有30°与60°两种，使空气产生切向分速度，当煤气压力较高时可以采用节流垫圈。煤气的设计压力为0.8kPa，空气的设计压力为2kPa。空气与煤气在烧嘴内部相遇，混合较好，火焰较短。

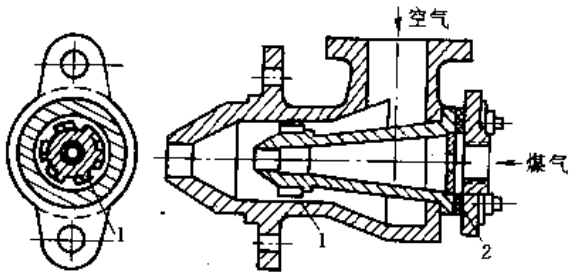


图21 低压涡流式烧嘴
1—涡流导向片；2—节流垫圈

(3) 扁缝涡流式烧嘴(DW Ⅱ型)　结构示于图 22。煤气通道中安装一个锥形煤气分流管，煤气进入烧嘴后形成空心管。空气经涡壳式通道，穿过煤气管壁上几个扁缝切向进入混合室，与煤气混合。混合气出口速度为10～12m/s。空气与煤气的设计压力为 1.5～2kPa。该烧嘴是扩散火焰中混合较好，火焰较短的一种，火焰长度约为喷口直径的 6～8 倍。

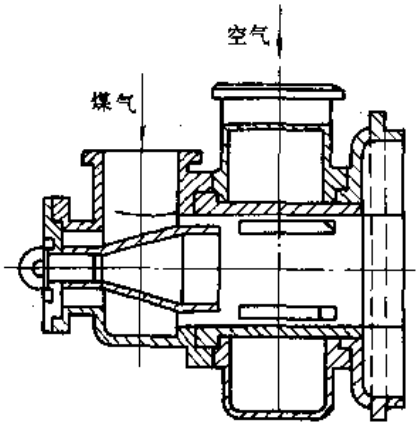


图 22　扁缝涡流式烧嘴

(4) 环缝涡流式烧嘴　结构见图 23。煤气由管 1 引入，因圆柱形分流短管的作用，煤气形成中空管状流，经煤气环隙 3 自喷头 2 喷出；空气经蜗形空气室 5 以及空气环缝 6，与煤气混合，由烧嘴头 4 射入燃烧空间。煤气与空气压力为 2～4kPa，煤气喷口速度不应低于 10m/s，否则易回火；混合气出烧嘴口速度不宜超过 20m/s，以防灭火。

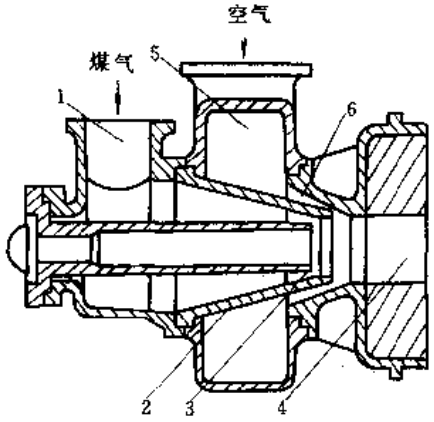


图 23　环缝涡流式烧嘴

该种烧嘴适应于热值为 4000～9000kJ/m³ 的发生炉煤气(标准状态)，喷口直径缩小后也可用于焦炉气与天然气。

(5) 火焰长度可调式烧嘴　图 24 与图 25 是两种火焰长度可调式烧嘴。工作原理是改变空气与煤气的混合条件。图 24 是将煤气分为两路，当改变两流股比例时，可改变火焰长度；图 25 是将空气分为两路，如改变其相对大小，同样具有调节火焰长度的功效。

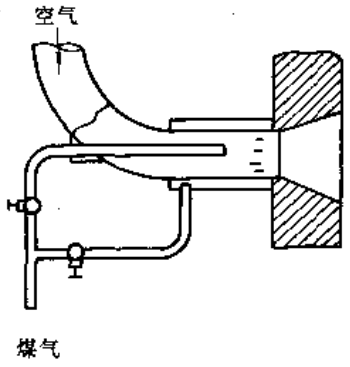


图 24　火焰长度可调式烧嘴

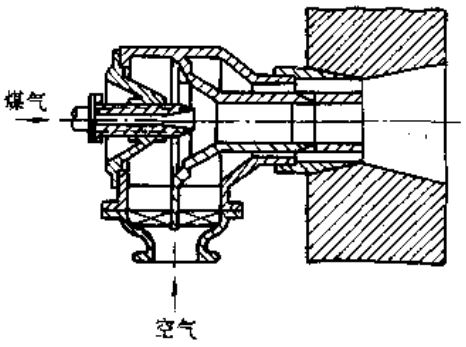


图 25　火焰长度可调式烧嘴

(6) 天然气烧嘴　天然气(含高热值的焦炉气、炼厂气)燃烧的主要特点是所需空气量大，为保证混合良好，形成多孔(多股细射流)技术特色。多孔低压烧嘴结构见图 26；多孔涡流式烧嘴结构见图 27。多孔低压烧嘴的技术性能如下：烧嘴喷口直径 72～100mm；n(9 孔)×ϕ(4～7.6mm)；天然气流出速度为 25～73m/s，空气流出速度为 12～44m/s，混合物流出速度为 10～37m/s；空气与天然气压力为 0.5～4kPa。

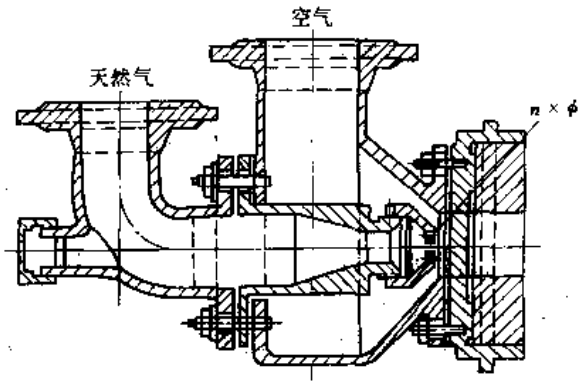


图 26　多孔低压烧嘴

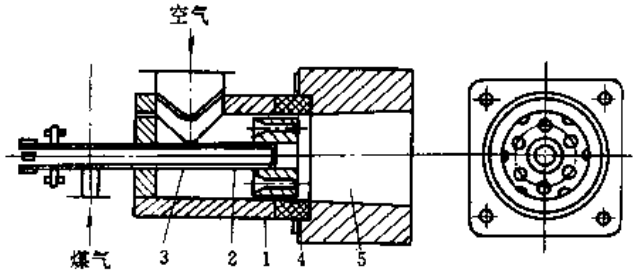


图27 多孔涡流式天然气烧嘴

1—壳体；2—导管；3—衬管；4—分流导向砖；5—混合室

图27中，天然气由导管2与衬管3之间的环隙喷出，形成筒状薄壁气流；空气被分流导向砖4分割成多股细流；天然气流与空气流在混合室5中混合。天然气喷口与空气分流导向砖的相对位置、导向砖的风眼角度均是可调的，以达到良好混合。这种烧嘴共10种型号，燃烧能力为（2～40）$\times 10^5$kJ/h。

（7）平焰烧嘴 一般烧嘴火焰呈矩形，向前直冲。平焰烧嘴火焰是向四周展开的圆盘形，贴紧燃烧室耐火墙内表面。该种烧嘴能使物料加热均匀，强化炉内传热，提高炉子生产强度，降低燃料消耗。图28为螺旋叶片式平焰烧嘴。空气由螺旋片旋转喷出；煤气喷头的喷孔呈径向分布，以便与空气良好混合。混合气沿喇叭形烧嘴砖旋转喷出，扇形展开，形成平焰。

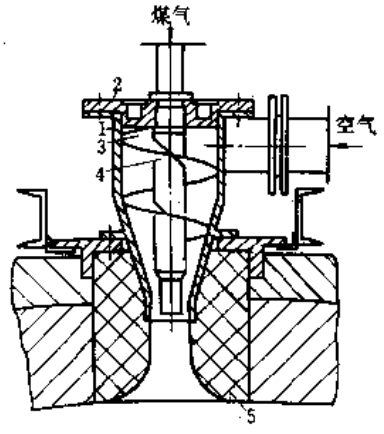


图28 螺旋叶片式平焰烧嘴

1—壳体；2—盖板；3—螺旋片；4—煤气喷头；5—喷嘴砖

（8）高速烧嘴 结构示意于图29。特点是燃料在燃烧室中已基本燃烧完全，高温烟气以100～300m/s喷出，以强化炉内气流循环，提高炉内对流传热，均匀炉温；通过控制二次空气量，以调节烟气温度，适应工艺要求。

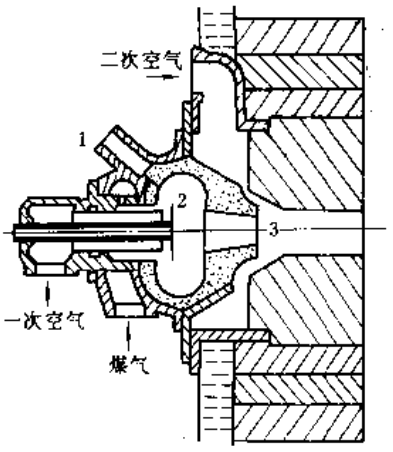


图29 高速烧嘴示意图

1—点火孔；2—燃烧室；3—混合室

该种烧嘴适应于炉温要求均匀的工业炉，例如大型热处理炉和模锻加热炉，防止工件局部过热。

（9）低NO_x烧嘴 结构示意于图30，空气高速喷出，使一部分燃烧产物回流到烧嘴出口附近与煤气、空气掺混，使循环区中氧浓度降低，防止局部高温区形成，抑制NO_x生成。当烟气循环率为20%时，NO_x排放浓度在80cm^3/m^3以下。

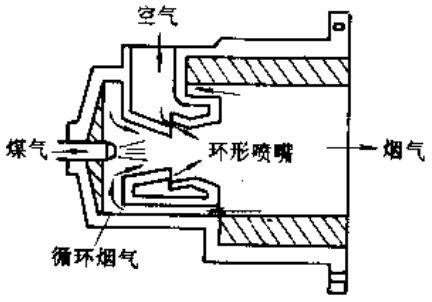


图30 烟气自身循环式低NO_x烧嘴

2.2.2. 无焰烧嘴

无焰燃烧要求煤气与空气在进燃烧室之前已完全混合。工程上广泛使用喷射式烧嘴，并多以煤气为喷射介质，从环境中引进空气。喷射式烧嘴由喷射器和喷头组成。而喷射器又由煤气喷口、空气调节阀、空气吸入口、混合管以及扩压管组成。在喷射器中实现煤气与空气均匀混合。根据使用条件不同，有低热值煤气与高热值煤气喷射式烧嘴；冷风（空气）与热风（空气）喷射式烧嘴；以及高压、中压、低压喷射式烧嘴等多种不同类型。

设计喷射式烧嘴时，应选择喷头出口速度，保证不回火，并留有调节余地。在此前提下，寻求煤气喷口面积与混合管横断面积之比，达到最大喷射效率。喷射效率是被喷射(引射)介质在喷射器中所获得的有效机械能与喷射介质在喷射器中所消耗的机械能之比。计算式为：

$$\eta=\frac{V_2\ (p_4-p_2)}{V_1\left[\frac{w_1^2}{2}p_1-\ (p_4-p_2)\right]} \tag{26}$$

式中　η——抽气喷射器的喷射效率，量纲一；

V_1——喷射介质的体积流量，m^3/s；

V_2——被喷射（引射）介质的体积流量，m^3/s；

w_1——喷射介质出喷口流速，m/s；

p_1——喷射介质密度，kg/m^3；

p_2——喷射器入口端（喷射介质喷口末端）压力，Pa；

p_4——扩张管出口端压力，Pa。

(1) 热风低热值喷射式烧嘴　结构示于图 31，图中 d_0 为煤气管道直径；d_1 为煤气（喷射介质）喷口直径；d_2 为热风进口直径；d_3 为混合管直径；d_4 为扩张管末端直径；d_5 为喷头出口直径。

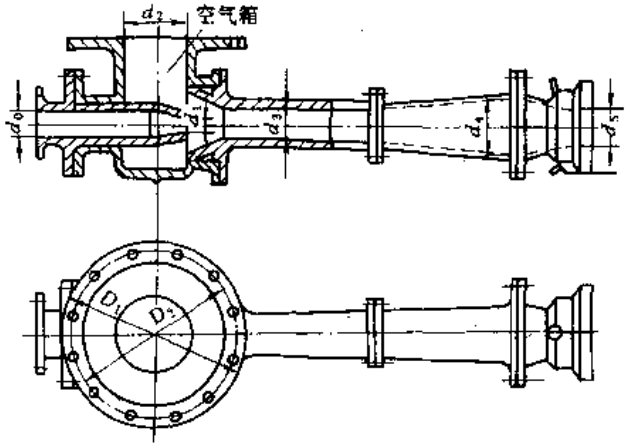


图 31　热风喷射烧嘴结构示意图

该种类型烧嘴可用于热空气与冷煤气以及热空气与热煤气系统。根据需要确定空气是否采用驱动输送。为防止煤气受热裂解以及在烧嘴内部着火，空气单独预热时不应超过 550℃，煤气单独预热时不应超过 300℃。为防止回火，喷头最小允许出口速度见表 5。

表 5　空气煤气混合物的喷头最小允许出口速度

预热气体	预热温度，℃	炉内压力，Pa	最小允许出喷头速度，m/s
	20	±10～20	9～12
煤气	250	±10～20	15～22
空气	250	±10～20	20～25
煤气和空气	250	±10～20	20～25
煤气和空气	300	±10～20	25～30

(2) 辐射墙式无焰烧嘴　结构如图 32 所示。属半预混（部分预混）式烧嘴。一次风由燃料喷射吸入，二次风由炉膛负压吸入。燃料与一次风混合物由一组槽形孔沿炉墙内壁喷出，炉墙内靠近喷口附近的耐火墙表面呈凸起的梅花瓣形，驱使气流旋转，稳定火焰。冷墙点火时看到一团辐射火焰。热墙时，火焰与炉墙无异样，呈无焰状态。多用于石油化工行业。

(3) 烃类蒸汽转化炉半预混式烧嘴　结构示意于图 33。燃料气从喷头的众多小孔中喷出，引射一次风完成预混合。小部分预混气从 8 个 ϕ12mm 小孔中喷出，进入环形空间，以低速流出，形成点火环。大部分预混气与二次空气混合进转化炉。每个烧嘴的容量为 (1～3)$\times 10^6$kJ/h。天然气压力为 0.176MPa。空气系数为 1.1。

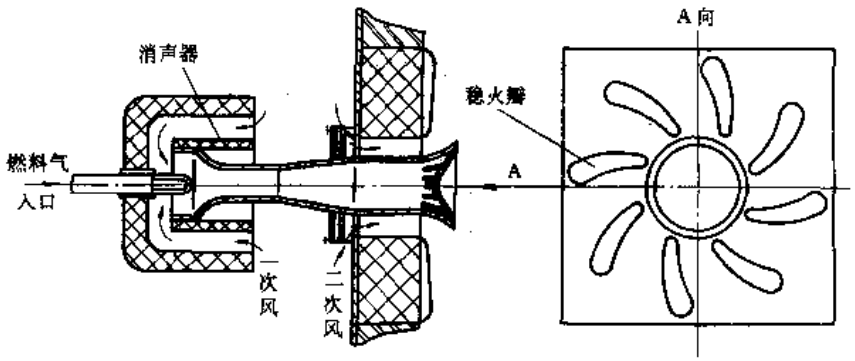


图 32　辐射墙式无焰燃烧器

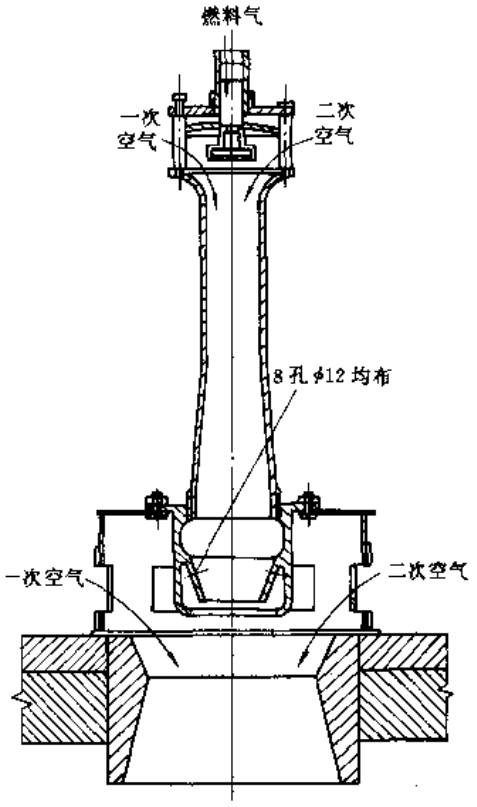


图33 水蒸气烃类转化炉用半预混式气体燃烧器

3. 液体燃料燃烧及烧嘴技术

液体燃料燃烧是非均相燃烧过程，含雾化、加热、蒸发、混合与燃烧五个阶段。与气体燃料扩散燃烧相似，液体燃料燃烧的控制步骤仍是混合过程。烧嘴技术要点是结构参数、几何参数与工艺参数。即在特点工艺条件下，通过结构与几何尺寸组织流场，为混合制造条件。

3.1. 液体燃料及雾化

3.1.1. 液体燃料性质

天然液体燃料指石油及其加工产品。汽油、煤油、轻柴油主要用作内燃机、燃气轮机燃料。工业炉窑如采用液体燃料时，多为重油与渣油，其特性见表6。

3.1.2. 燃油雾化

(1) 雾化过程 燃油通过喷嘴破碎为油雾的过程称为雾化。雾化导致燃油表面急剧增加。例如1kg燃油的球表面积为0.052m²，当破碎为30μm微滴群时，总表面积为223m²，增加了4300倍。为强化热质传递控制的燃油燃烧过程奠定了基础。

雾化是一个极为复杂的物理过程，其机理有待深入研究。一般认为雾化分为5个步骤：① 燃油由喷嘴喷出时形成圆柱状或膜状流股；② 燃油的初始湍流横向扰动和环境气体(空气)对流股的作用，使流股表面弯曲、波动；③ 燃油经成膜、膜成丝、丝成滴3个阶段或1～2个阶段，见图34，图35给出了离心式机械喷嘴雾化机理示意图，第一组波沿射流运动方向发展，力图把油膜分裂成贯穿于射流轴心线的一系列环圈，第二组波沿切线方向发展，使油膜成扇形流；④ 颗粒在气流中继续破碎，直至雾滴内外力平衡，见图36；⑤ 雾滴在相互碰撞时聚合长大。

燃油雾化所受的力有：燃油和雾化介质压力转化成为流体动力(向前的推进力或冲击力)；与之反向的环境气体阻力(摩擦力)，以及与燃油性质有关的粘性力和表面张力。不同雾化方法中，这些力以不同贡献影响雾化过程。在介质(气流)雾化条件下，雾化介质以较大的速度与质量喷出，燃油受到冲击和摩擦，导致燃油撕裂、破碎；

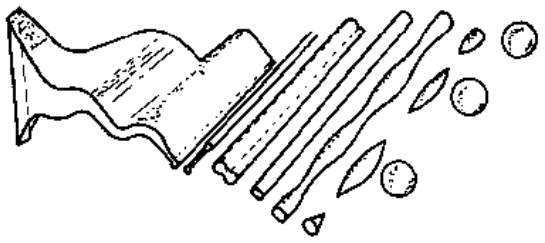


图34 雾化过程示意图

表6 部分国产燃料油特性

名称	元素组成，%（重量）					密度	运动粘度，mm²/s		残炭，%（重量）	闪点，℃	低热值
	C	H	S	O	N	kg/m³	80℃	100℃			kJ/kg
大庆原油减压渣油	86.5	12.56	0.17		0.37	930	281.5	129.7		339	42291
山东原油减压渣油	86.82	11.16	1.32		0.7	980.5	6065	1647	16.7		41081
大港原油减压渣油	86.69	12.7	0.29	0.07		949.6	429.8	159.1	10.4	>300	42504
江汉原油减压渣油	85.74	11.24	3.0			983.8		741.7	15.02		40980
大庆原油常压重油	87.57	12.26	0.17			916.2	58.4	29.2		257	42341
山东原油常压重油	85.78	11.72	1.32			965.6	779.6	286.9	11.36		41303
大港原油常压重油	87.91	11.91	0.18			920.2	47.1	23.93	5.3	233	42144



图 35　雾化机理示意图

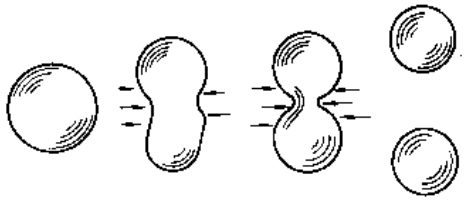


图 36　油粒雾化示意图

在压力雾化条件下，燃油因高速而脉动强烈，与图 35 相似，图 37 则为圆柱状湍动射流外形示意图。在远离燃油流股处画一根未受扰动的流线，在流线与燃油射流之间的气体与流股表面的作用机制如下：波峰处，气体速度较高，其压力低于平均值；波谷处，则相反。因此，燃油射流表面上的峰与谷在气流动力作用下总是力图增大。当燃油与环境气体相对速度愈大，这种作用愈明显，最终导致燃油射流破碎、雾化。

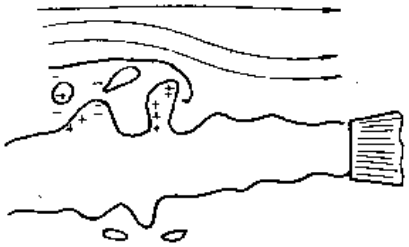


图 37　湍动射流外形

当油滴处于平衡态时，外表面受到外介质压力 p 及由表面张力形成的压力 p_s。与它们相平衡的是油滴内部压力 p_i[15]，即

$$p+p_s=p_i=常数 \tag{27}$$

对于球形油滴

$$p_s=\frac{2\sigma}{r} \tag{28}$$

式中　σ——表面张力，N/m；

r——油滴半径，m。

油滴愈小，由表面张力形成的外压力愈大。p 波动时，p_s 必然与之呼应，导致变形、破碎，最终达成平衡。

目前人们还不能对雾化机理进行定量描述。只能通过实验，用无因次方程回归，把喷嘴结构参数、几何尺寸参数、工艺参数用无因次数群加以描述。其通式为：

$$\frac{\bar{d}}{d_0}=f\left(Re,\ We,\ \frac{\rho_g}{\rho_l},\ \frac{\mu_g}{\mu_l},\ \frac{w_g}{w_l},\ R_1,\ R_2,\ \cdots\right) \tag{29}$$

式中　$\bar{d}$——雾滴平均直径，m；

d_0——喷口直径，m；

Re——燃油雷诺数；

We——韦伯（Weber）数，$We=\frac{\rho_g\Delta w^2 d}{\sigma}$；

d——雾滴直径；

ρ_g——周围气体介质密度，kg/m³；

σ——表面张力，N/m；

Δw——燃油与气体介质的相对速度，m/s；

w_g——周围气体速度，m/s；

ρ_l——燃油密度，kg/m³；

w_l——燃油在喷口处速度，m/s；

R_1——表征喷嘴结构与尺寸的参数之一，m；

R_2——表征喷嘴结构与尺寸的参数之二，m。

(2) 雾化质量主要指标　雾化角、流量密度、滴径与雾化均匀度。

a. 雾化角　又称雾化锥角。自喷嘴出口圆心向油雾炬外包络线做切线，两条切线夹角即为雾化角。为表达雾炬收缩情况，工程上沿用条件雾化角概念。即以喷口为中心，以 100～250mm 为半径划弧与外包络线相交，见图 38，交点与喷口中心连线的夹角。使用时应注明得到该雾化角相应半径，例如条件雾化角 α_{100} 表示弧的半径为 100mm。

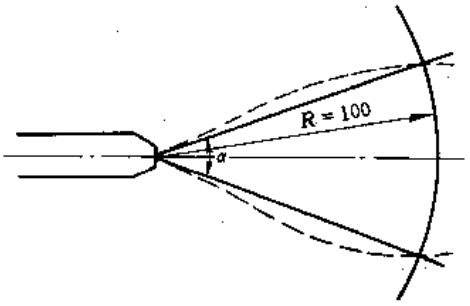


图 38　雾化角示意图

雾化角在一定程度上表示燃油在空间的分布，直接影响火炬形状和长度，即影响混合。视工艺要求而定，一般为 60°～120°。

b. 流量密度　其定义为单位时间内通过垂直于燃油流动方向单位面积的燃油体积或质量，见图 39。一般

旋流及多喷口雾化器为双峰(马鞍)形，中心流量密度低，在径向某一位置上流量密度最大，相应的火焰张角较大。介质雾化器的流量密度曲线一般呈单峰形，相应的火焰较长。

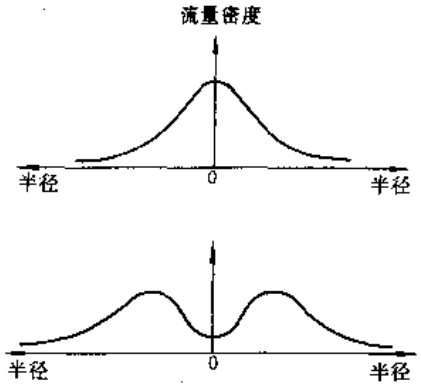


图39 油粒流量密度分布曲线

c. 滴径 是雾化质量的主要标志。雾群中滴径不均匀，有的相差50～100倍。有两种方法表示平均直径。其一为质量中间直径（*MMD*），为一假设直径。大于该直径的所有油滴总质量正好等于小于该直径的所有油滴总质量。其二为索太尔（Sauter）直径（*SMD*），记油雾群的总体积为V，总表面积为S，索太尔平均直径

$$SMD=\frac{6V}{S}=\frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i d_i^2} \tag{30}$$

式中 d_i——雾滴直径，mm；

N_i——具有d_i直径的雾滴数。

d. 雾化均匀度 雾群中滴径相差悬殊。Rosin-Rammler分布函数用于描述这种分布。

$$R=100\exp\left[-\left(\frac{d_i}{d_m}\right)^n\right],\% \tag{31}$$

式中 R——直径大于d_i油滴质量（或容积）占取样总质量（总容积）的百分数；

d_i——与R相应的油滴直径；

d_m——油滴特性直径，相当于$R=36.8\%$的直径，此时$\frac{d_i}{d_m}=1$；

n——均匀性指数，对机械雾化$n=1\sim4$。

通过实验数据，结合式(31)，可求出均匀性指数，n愈大，均匀性愈好。当雾化均匀度差时，大油滴数目多，不利于燃烧。

3.2. 蒸发与燃烧

3.2.1. 蒸 发[16]

液体燃料燃烧是雾化、加热、蒸发、混合与燃烧5个步骤的串联过程。其中燃烧化学反应最快，混合最慢，雾化是全过程的前提和关键。加热与蒸发可并为一步，在喷嘴结构参数、几何参数、工艺参数一定时，伴随其他步骤进行，难于独立控制。

液体燃料可分为易于蒸发和难于蒸发两种。汽油经雾化、蒸发可与空气形成可燃预混气进行燃烧。柴油、渣油则是边蒸发、边混合、边燃烧。燃油蒸发是一个复杂的非稳态物理化学过程。滴径、与气流的相对速度、换热系数、油温、饱和蒸气压、传热温差、传质条件等都会影响蒸发且为动态过程，燃油在蒸发的同时，自身还会裂解、环化、聚合。

以单滴油为研究对象，假设蒸发为稳态，与气流相对运动无关，加热速率决定蒸发速率，不计辐射传热与对流传热，得出结论：油滴蒸发完毕所需时间与油滴初始直径平方成正比。如果计及油滴与气流相对运动，空气温度为500～600℃，压力为3MPa，直径为20μm燃油单滴蒸发完毕的时间为5×10^{-3}s。

3.2.2. 燃 烧[17]

为估计油滴的燃烧速率和燃烬时间，在假设的基础上，构思燃烧模型如图40，假定油滴为球形，在蒸发和燃烧过程中，油滴和火焰锋面均为球对称；油滴在静止空气中稳定地蒸发、气化和燃烧；燃烧反应只在火焰前锋区内中进行且瞬间完成；不计辐射与对流传热，导热是唯一的传热方式；不计导热系数、扩散系数随温度与浓度的变化；油蒸气只以分子扩散的方式向火焰面传递。

基于上述假设，参见图40，单滴油燃烧模型如下：油滴初始半径为r_0，油表面温度为T_0（相当于饱和温度），受热后稳态蒸发，油气对称扩散，温度逐渐升高至火焰锋面温度T_f，环境中氧向油滴分子扩散并升温，在火焰前锋区与燃油达到化学计量比而燃烧，形成燃烧区。该区内侧为油气和燃烧产物，外侧为氧化剂和燃烧产物。

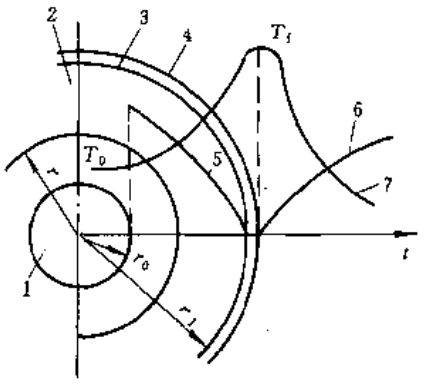


图40 油滴燃烧示意图

1—油滴；2—油气区；3—燃烧区；4—外层空气区；5—油气浓度曲线；6—氧浓度曲线；7—温度曲线

取半径为r的球面建立传热与氧分子扩散微分方程，得到油滴燃烧的直径平方定律：

$$d_\tau^2=d_0^2-K\tau \tag{32}$$

式中　d_0 ——油滴初始直径，μm；

d_τ ——燃烧时间为 τ 时的油滴直径，μm（当 $\tau=0$ 时 $d_\tau=d_0$）；

τ ——燃烧时间，s（$d_\tau=0$ 时则为燃烬时间）；

K ——燃烧常数，m^2/s。

K 取决于燃料与氧化剂的物理化学常数，对燃油而言，约（0.3～1.6）$\times10^{-6}m^2/s$。

液体燃料的油雾炬燃烧比理想的单滴燃烧要复杂得多。除流动模型不同外，滴间还存在协同（峰面传热）与竞争（氧化剂分配）效应。研究表明，油雾炬燃烧仍服从直径平方定律，但燃烧常数与单滴燃烧时不同，经修正，有

$$d_\tau^2=d_0^2-f(p)K\tau \tag{33}$$

式中 $f(p)$ 为压力的函数，且 $f(p)\leqslant1$。以上仅为半定量的估计，远未达到定量水平。

3.3. 燃油烧嘴技术

燃油烧嘴又称喷嘴。按雾化方法分为机械式雾化烧嘴、介质雾化烧嘴、旋流杯式烧嘴。

3.3.1. 机械式（油压式）雾化烧嘴

是靠燃油压力达到雾化目的，助燃空气由鼓风供给。工业炉窑油压一般为 1.5～2.5MPa 或更高；燃气轮机油压为 5～8MPa；柴油机油压为 15～30MPa；航空发动机油压竟达 100MPa。

（1）烧嘴结构　示意于图 41，图中 1 为分流片，燃油通过分流片上的许多小孔进入离心涡流片 2（见侧视图）。在涡流片中，燃油经切向槽流入，获得很高速度后，进入该片的旋流室，高速旋转，由雾化片 3 的喷口喷出，形成一个空圆锥雾化炬，雾化角较大，约 80°～120°，流量密度曲线呈双峰形。

简单型油烧嘴调节比（又称调节倍数，定义为最大油量负荷与最小油量负荷之比）很小，油压低时，雾化质量差，所以只能适用负荷变化不大的炉子。为提高调节比，发展了内回油型烧嘴。该烧嘴中，分流片上有一个回流孔，引入回油管。可在油压不变情况下，调节回油量以改变炉子负荷。由于供油压力不变，在涡流片中油的切线速度基本不变。不同负荷时雾化质量及雾化角变化不大，调节倍数可达 4 左右。

带针阀的可调式离心烧嘴结构示于图 42。操纵手柄使针阀前后移动，改变油喷口的有效流动面积，不同负荷时喷出速度不变，以保证雾化质量。该种烧嘴调节比可达 2～3 倍。

（2）雾化角与结构参数的关系　假定燃油无粘性，雾化器内无摩擦，略去位差，雾化器进出口截面机械能守恒，由伯努利（Bernoulli）方程

$$p_1+\frac{1}{2}\rho w_1^2=p_2+\frac{1}{2}\rho\ (w_{2a}^2+w_{2\varphi}^2)\ =H \tag{34}$$

式中　p_1，p_2 ——雾化器进出口燃油压力，N/m^2；

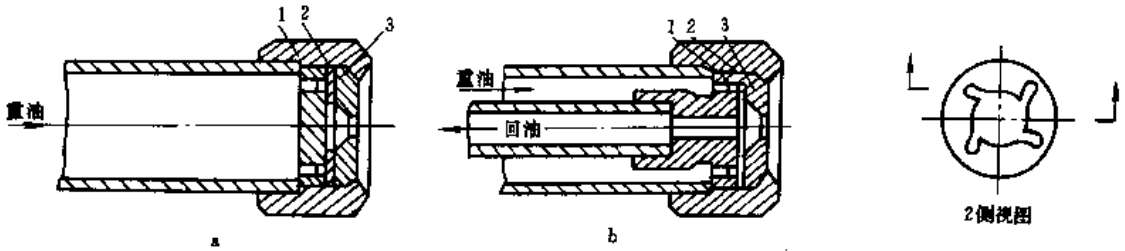


图 41　油压式烧嘴

a. 简单型油烧嘴；b. 内回油型油烧嘴

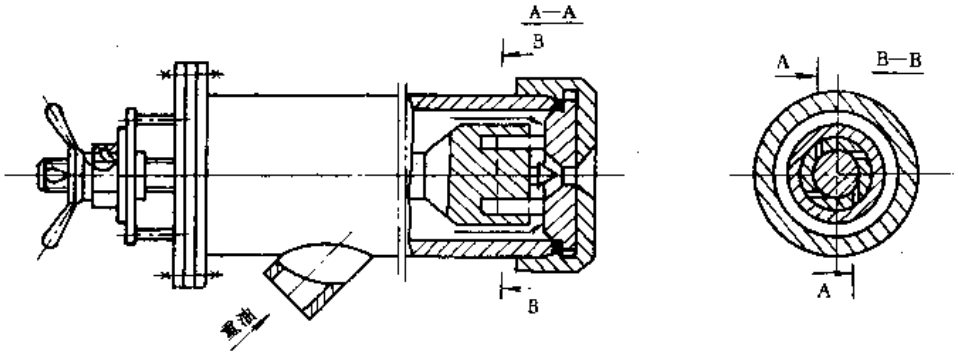


图 42　可调式离心烧嘴

ρ——燃油密度，kg/m³；

w_1——雾化器切向槽进口速度，m/s；

$w_{2\alpha}$，$w_{2\varphi}$——雾化器出口截面上燃油轴向与切线速度，m/s；

H——燃油进雾化器总压头，Pa。

在离心式喷嘴的喷口中心没有燃油，是一个空气旋涡。记喷口的内半径为 r_c，空气旋涡的外半径为 r_s，燃油通道面积与喷口总面积之比称为有效面积系数 φ，即

$$\varphi=\frac{\pi r_c^2-\pi r_s^2}{\pi r_c^2} \tag{35}$$

可以证明在燃油无粘性条件下，喷口油通道面积上燃油轴向速度为定值，均等于 $w_{2\alpha}$。由是，喷油量

$$Q=\pi(r_c^2-r_s^2)w_{2\alpha}=\varphi\pi r_c^2 w_{2\alpha} \tag{36}$$

记空气旋涡压力为 p_0，喷口截面上与空气旋涡周界接触处燃油的切线速度为 $w_{\varphi\alpha}$，由（34）式

$$\frac{H}{\rho}=\frac{p_0}{\rho}+\frac{1}{2}w_{2\alpha}^2+\frac{1}{2}w_{\varphi\alpha}^2 \tag{37}$$

记切向槽中心线与喷口中心线的距离为 r_1，根据动量矩守恒原理，有

$$w_1 r_1=r_s w_{\varphi\alpha} \tag{38}$$

雾化器切向槽总面积为 F，令 $A=\pi r_1 r_c/F$，利用最大流量原理，由式（36）～（38）得到结构特性系数 A：

$$A=\frac{1-\varphi}{\sqrt{\frac{\varphi^3}{2}}} \tag{39}$$

$$\mu=\sqrt{\frac{\varphi^3}{2-\varphi}} \tag{40}$$

$$Q=\mu\pi r_c^2\sqrt{\frac{2}{\rho}(H-p_0)} \tag{41}$$

雾化角可由喷口截面上切线速度与轴向速度决定，即

$$\mathrm{tg}\alpha=\frac{w_\varphi}{w_{2\alpha}} \tag{42}$$

因 w_φ 随喷口径向位置而变化，其值亦为 A 的函数。图 43 给出了 μ、φ 与 2α 随 A 的变化曲线。设计时，先选定雾化角，由图求出对应的 A 值，进而确定几何尺寸。但燃油有粘性，雾化器内有摩擦，实际喷嘴性能与理论计算有差距。工程上，雾化器设计制造完成后，一般都在试验台上测试，以取得实际的流量系数、雾化角和雾化特性。

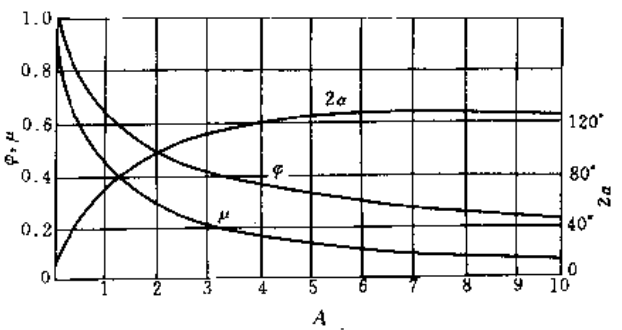


图 43 μ、φ、2α 与 A 的关系曲线

3.3.2. 介质雾化式烧嘴

依靠气体介质动量将燃油雾化。因气体介质压力不同，又分为低压油烧嘴与高压油烧嘴。

（1）低压油烧嘴 用鼓风机输送空气作为雾化介质，风压一般为 5～10KPa，风速为 50～100m/s。雾化空气占总空气量的 25%～50%。油压一般为 0.03～0.15MPa，烧嘴能力约 150～200kg 燃油/h。喷头有直流式与旋流式两种。

a. 直流喷头 空气流股呈一定交角与燃油相遇，空气可采用一次（图 44）、二次或三次（图 45）与燃油相遇。一般说后两者雾化效果较好；交角大一些对雾化、混合有利，火焰较短，但不宜超过 45°；燃油喷口与烧嘴喷口（油与空气混合物出口）之间有一空间，称为雾化室。该室短时，雾化质量不佳；太长，因雾滴碰撞长大雾化效果亦不佳。

图 44 为套管式低压油喷嘴，燃油与空气出口断面可以调节，燃油能力为 5～290kg/h。调节倍数不超过 2 时，雾化质量较好，火焰长度约 1～1.5m。转动调节手柄 5 使偏心轮转动，从而使套管 6 前后移动，以调节空气量。

图 45 为三级低压气动式烧嘴。燃油为空气三次雾化，效果较好，火焰较短。通过改变二次和三次空气喷口面积调节空气，燃油量同时变化，调节倍数可达 8。油压 0.06MPa，空气压力 4～12kPa，燃油最大能力 150kg/h。

b. 旋流喷头 空气以旋转射流雾化燃油。旋流数

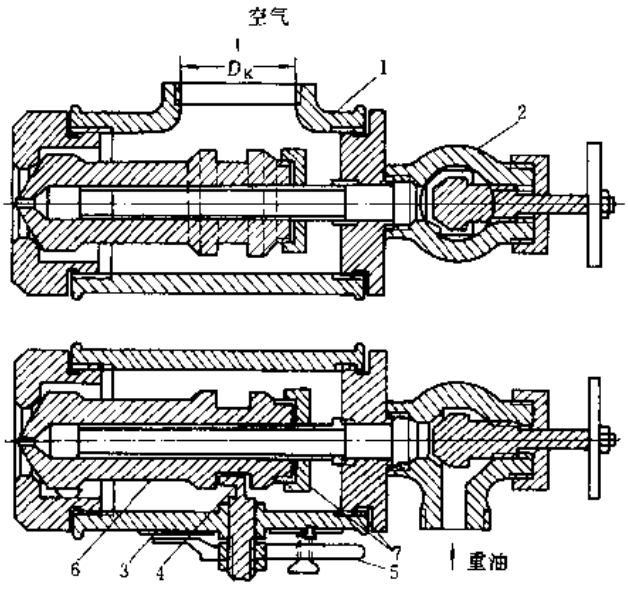


图 44 套管式低压油烧嘴

1—空气导管；2—油阀门；3—空气量指针；4—偏心轮；5—调节手柄；6—套管；7—密封垫圈

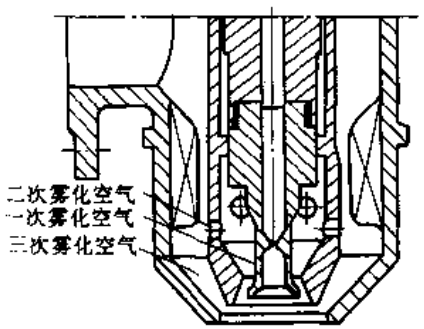


图 45　三级低压气动式喷嘴

大，气流与油流交角为 70°～90°时雾化效果好，混合较快。旋流燃嘴会形成内回流，火焰稳定，燃油蒸发加快。有利于燃烧，典型结构示于图 46。采用针阀调节油喷口的有效面积。用于冶金工业中的加热炉、热处理炉以及隧道窑等。

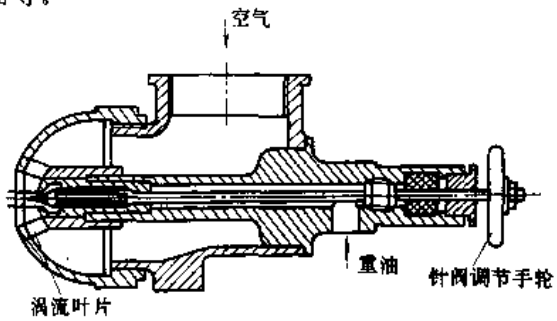


图 46　涡流式低压油烧嘴

(2) 高压烧嘴　采用高压空气（0.3～0.7MPa）或蒸汽（压力0.4～1.2MPa)为雾化剂，雾化剂喷出速度可接近音速［当采用拉瓦尔（Laval）管，可达到音速］，雾化效果较低压烧嘴好，但噪音大，火焰长。空气雾化时，所用空气量仅为总空气量的 2%～10%。喷嘴有直流式、旋流式；单级、多级；内混式、外混式多种结构。

a. 直流式烧嘴　如图 47 所示，又称套管式烧嘴。雾化剂喷口呈收缩状，雾化剂与油股交角为 25°。燃油能力 10～400kg/h，用于小型平炉、反射炉和连续式加热炉，空气供给方式见图 48。

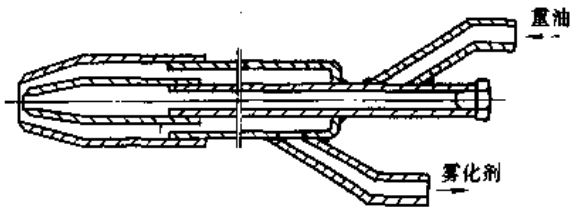


图 47　套管式高压油烧嘴

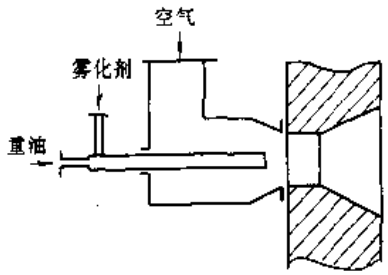


图 48　空气供给方式

b. 旋流式烧嘴　结构示于图 49，燃油能力 15～180kg/h。雾化与混合效果良好，火焰较短，调节比可达 5。用蒸汽为雾化剂时，每千克燃油耗 0.22kg 蒸汽；采用空气雾化剂时，每千克燃油耗 0.28m³ 空气。油压 0.03MPa，雾化剂压力为 0.3MPa。

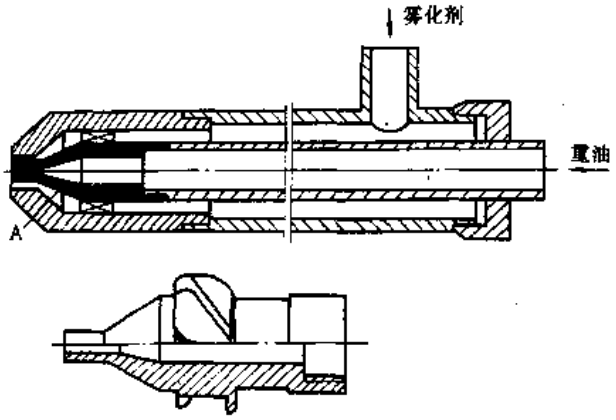


图 49　涡流式高压油烧嘴

c. 内混式烧嘴　油喷口位于雾化剂管内，出烧嘴喷口之前燃油与雾化剂已开始混合，称内混式。图 50 为多喷口高压内混式烧嘴，又称“Y 型”烧嘴。当以蒸汽为雾化剂时，广泛应用于石油化工。蒸汽以很高的速度进入混合室，并以一定角度冲击燃油，形成乳浊液。乳浊液以 200m/s 速度喷入燃烧空间，雾化良好。流量密度曲线呈双峰形。燃油与蒸汽交角有 30°、90°、180°、蒸汽旋转垂

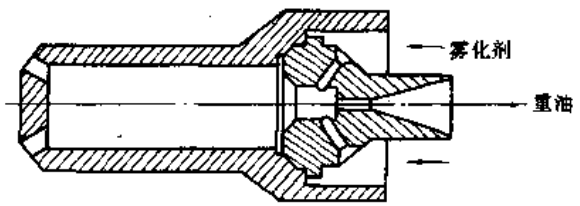


图 50　多喷口高压内混式烧嘴

直相交等多种，从调节性能看，以30°交角为好。燃油压力为0.2～0.9MPa，为防止燃油倒流入蒸汽管，蒸汽压力应高于燃油压力0.1MPa。为防止雾化蒸汽冷凝，应考虑使用过热蒸汽。

d. 拉瓦尔管式二级油烧嘴　结构见图51。一级雾化采用拉瓦尔管，即雾化剂经一段扩张管后再和燃油相遇，相继进行二级雾化。拉瓦尔管下部，还有一段扩散管和一段收缩管，保证气流及油滴在气流断面上分布均匀。烧嘴能力为100～600kg/h，燃油压力为0.5MPa，空气为雾化介质时，压力为0.5MPa，燃油耗空气1m³/kg；蒸汽为雾化介质时，压力为0.6～0.65MPa，耗量1.0kg/kg。

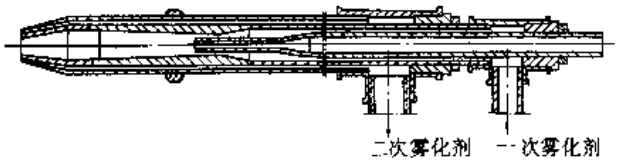


图51　拉瓦尔管式二级油烧嘴

拉瓦型烧嘴属缩放型，雾化介质压比大，属可压缩体流。喉管（最小截面）处相当于音速的雾化介质流量为

$$G_{max}=\mu F_w\sqrt{\frac{2K}{K+1}\left(\frac{2}{K+1}\right)^{\frac{2}{K-1}}P_w\rho_w} \qquad (43)$$

拉瓦尔喷口（渐缩型）雾化介质流量

$$G=\mu F\sqrt{\frac{2K}{K-1}p_w\rho_w\left[\left(\frac{p_o}{p_w}\right)^{\frac{2}{K}}-\left(\frac{p_o}{p_w}\right)^{\frac{K+1}{K}}\right]} \qquad (44)$$

式中　G_{max}，G——拉瓦尔管喉管与喷口的雾化介质质量流量，kg/s；

F_w，F——拉瓦管喉管与喷口截面积，m²；

μ——为雾化介质流股的流量系数，由经验确定，一般为0.6～0.8；

K——绝热指数，对压缩空气$K=1.4$，对饱和蒸汽$K=1.135$，对过热蒸汽$K=1.3$；

p_w，p_o——雾化介质与燃烧空间压力，Pa；

ρ_w——雾化介质在p_w时的密度，kg/m³。

设计与校核拉瓦尔管时均可使用上述两式。以设计为例。设定雾化介质流量，由式(43)，作为最大雾化介质流量计算最小截面积，即喉部截面积；再由式(44)，仍旧采用设定的雾化介质质量流量，计算喷口面积；将求得的两个截面积换算成对应直径，选取拉瓦尔管扩张角(4°～10°)，当可算得扩张管长度。

e. 渣油气化喷嘴　渣油蒸汽外混式双套管喷嘴结构示于图52。图中，1为外套管，2为内套管，3为冷却水盘管，4为冷却室。该喷嘴用于以渣油为原料，以氧(来自空分装置)和水蒸气为气化剂，通过部分氧化(燃烧)反应，生产以H_2、CO为主要组分的合成气，作为合成氨或甲醇的原料气。

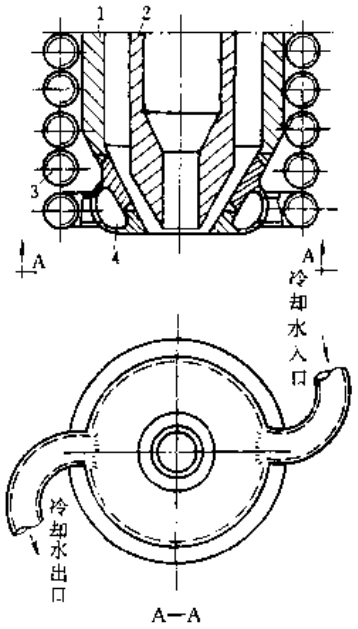


图52　渣油蒸汽外混式双套管喷嘴

氧气压力为10MPa，自内套管加入，喷口速度约100m/s。渣油与蒸汽经预混，压力为9.2MPa，自外套管与内套管的环隙中以40m/s速度呈交角与氧流股相遇，实现雾化与混合，进入气化炉完成部分氧化反应。气化炉压力约8.5MPa，1400℃左右。

(3)转杯式与油气联合烧嘴

a. 转杯式油烧嘴　见图53。转杯式油烧嘴将电机、转杯、风嘴组合于一体。当电机转速高于4000r/min时，通过驱动轴1带动转杯3旋转，燃油通过导管2注入空心锥形转杯内表面，由于离心力的作用，形成油膜。且愈向前，油膜愈薄。由转轴驱动的风扇也同步旋转，由通道4供入一次风(占总空气量的15%～20%)，在烧嘴出口处与燃油碰撞，进行动量交换，完成雾化。不足空气由二次风提供。

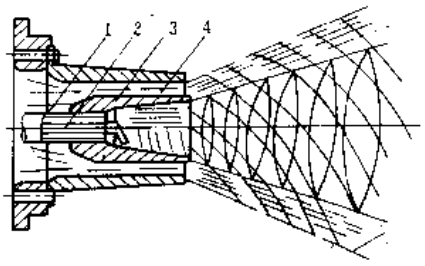


图53　转杯式油烧嘴示意图

该种烧嘴点火容易，燃烧稳定，火焰短，张角大(80°以上)，油压为0.03～0.12MPa，调节比可达5。但比较笨

重，噪音大，多用于中小型锅炉，也可用于热处理炉。

b. 油气联合烧嘴　结构见图 54。可同时或单独烧油或烧气，广泛应用于炼油厂、石油化工厂的管式炉。图 54a，煤气喷头装在二次空气入口；图 54b 中，煤气喷嘴与油烧嘴呈同心圆排布。油喷头是以蒸汽为雾化介质，内混式，蒸汽压力为 0.9～1.4MPa，耗量为 0.3～0.5kg/kg；油压为 0.8～0.9MPa。煤气喷头是外混式，适用于压力波动大、含氢量高的燃料气，不易回火。有喷油量为 60、100、200、300kg/h 4 种型号烧嘴。

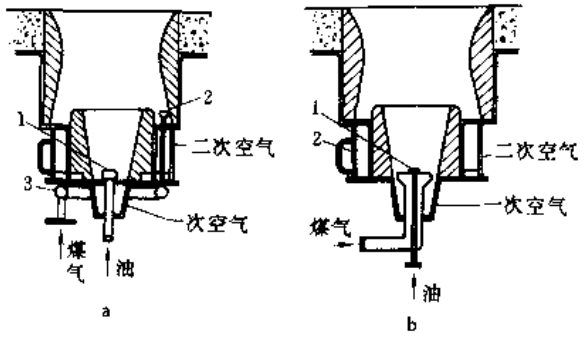


图 54　油气联合烧嘴的两种形式

1—油喷头；2—煤气喷头；3—煤气联箱

4. 固体燃料的烧嘴技术

固体燃料主要指煤。其燃烧过程包括干燥、挥发分释出和燃烧以及焦炭的燃烧等阶段。其中焦炭燃烧最慢，燃烧时间约占煤全部燃烧时间的 80%，是控制步骤。根据煤在燃烧过程中的运动方式有层燃、沸腾燃烧、悬浮燃烧和旋风燃烧 4 类，后两者为煤粉燃烧。

烧嘴是煤粉和水煤浆燃烧的关键技术。

4.1. 煤粉烧嘴

输送粉煤的空气称为一次风，占燃烧所需空气总量的 15%～30%。一次风（含煤粉）经过烧嘴一次风喷口喷入燃烧室，燃烧所需另外一部分空气称为二次风，经烧嘴二次风喷口进入燃烧室。

挥发分的燃烧与气体燃料燃烧相同，系均相燃烧；焦炭的燃烧则是气固非均相燃烧，与流体力学（以对流扩散系数 α_D 表征）、燃烧反应动力学（以表观反应速率常数 k 表征）两方面因素有关。以 C_{O_2} 表示气流主体氧浓度，以 r_c 表示单位时间单位外表面积的耗氧量，有

$$r_c=\frac{C_{O_2}}{\frac{1}{\alpha_D}+\frac{1}{k}} \tag{45}$$

α_D 与气流速度、颗粒尺寸以及物性等因素有关；k 则与煤种活性、粉煤粒径与孔结构、温度、压力、物性等因素有关。当 $\alpha_D \gg k$ 时，称为动力燃烧区；当 $k \gg \alpha_D$ 时，称为扩散燃烧区；介于两者之间，则为扩散与动力燃烧区。

煤粉烧嘴通常有直流式、旋流式两种类型，其功能除达到良好混合（湍流扩散、主体扩散）、合理燃烧、过程稳定外，还应与炉膛匹配形成火焰具有期望的外形、方向与刚性，满足工艺要求。

大型干式排灰锅炉烧嘴配置示于图 55[18]，表明烧嘴型式、设置与鼓风是相互匹配的。方箱炉与切圆炉中理想的火焰形状示于图 56[18]。

目前最大功率, MW	1300	700	600	700	900
炉壁纵断面					
炉膛横断面					
鼓风	平行		切向		
燃烧器设置	两侧		四侧	四角	两侧
燃烧器类型	旋流式		直流式		

图 55　500MW 以上的干式排灰锅炉烧嘴配置示意图

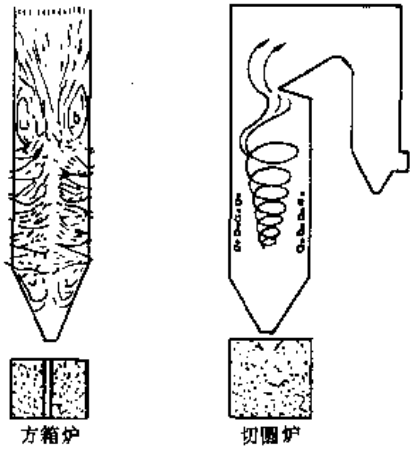


图 56　方箱炉和切圆炉中理想的火焰形状

4.1.1. 直流式烧嘴

根据喷口断面，直流式烧嘴分为圆口与方口烧嘴。图 57 为圆口烧嘴示意图，图 58 示意方口烧嘴。根据进风方式又有双管式与多孔式两种烧嘴，见图 59。

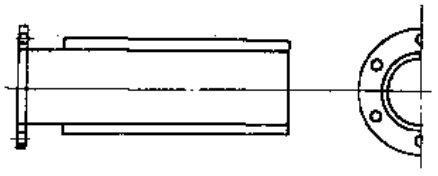


图 57　直流式圆口烧嘴示意图

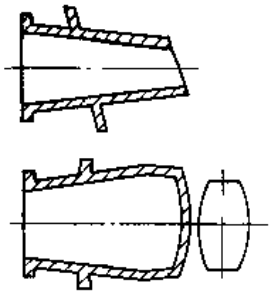


图 58 直流式方口烧嘴示意图

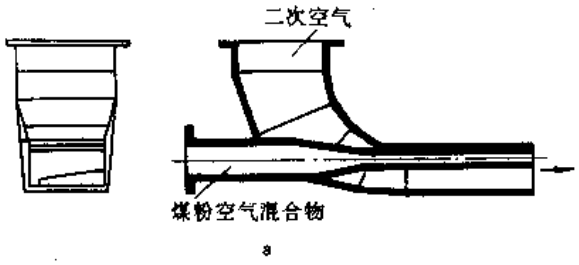


图 59 直流双管式、多孔式煤粉烧嘴
a. 双管式；b. 多孔式

在大型锅炉中，见图 56，直流式烧嘴轴线相切于炉膛中一个设想的圆，形成切线燃烧，在炉中形成大尺度旋涡，见图 57 中切圆炉，混合良好，燃烧效率高。烧嘴由 1 个或多个一次风喷嘴与多个二次风喷嘴组成，1 个一次风口至少与 2 个二次风口对应，以供给足够的氧。对大型锅炉，多个烧嘴组成烧嘴群，它们协同组织火焰，共同决定燃烧过程，见图 60[20]。

一次风口与二次风口的距离应考虑以下因素：一次风射流着火前不宜与二次风混合；高活性煤易着火，一次风口与二次风口距离近时，有利于燃烧；温度高有利于燃烬，但会生成较多的 NO_x；考虑除灰方式，防止结渣。

喷嘴出口速度与煤种、空气预热温度有关，见表 7。

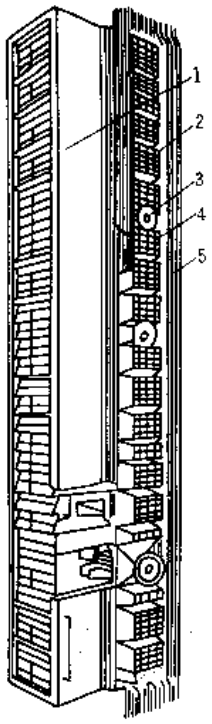


图 60 直流式煤粉燃烧器
1—调节风量的挡板；2——次风喷口；3—点火用油喷嘴；4—二次风喷口；5—水冷壁

表 7 一次风与二次风喷口速度

预热温度与喷口速度	褐 煤	烟 煤
一次风温度，℃	130～160	80～120
二次风温度，℃	250～400	250～400
一次风速度，m/s	11～14	17～28
二次风速度，m/s	25～50	28～55

4.1.2. 旋流式烧嘴

旋流式煤粉烧嘴有多种类型。含煤粉的空气流称为一次风。有的烧嘴一次风从中央圆管以自由射流或旋转射流喷出，有的烧嘴一次风从环形通道中以自由射流或旋转射流喷出，此时烧嘴中央圆管的空气可为自由射流，也可为旋转射流，甚至不通空气。不论一次风以何种方式喷出，二次风总是以环状旋转射流方式喷出与一次风混合。旋流式煤粉一次风喷嘴结构示于图 61；旋流式煤粉燃烧器结构示于图 62[20]。

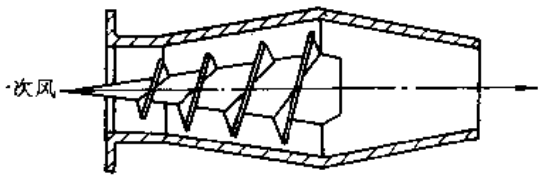


图 61 旋流式煤粉一次风喷嘴

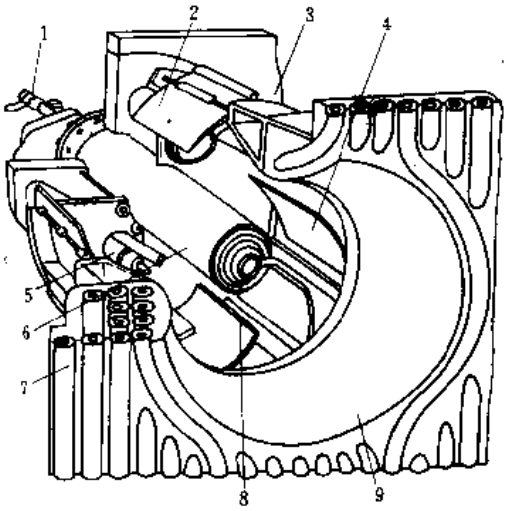


图 62　旋流式煤粉燃烧器

1—一次风旋流器的调节杆；2—二次风调节挡板；3—风箱；4—旋流叶片；5—点火装置；6—一次风旋流器；7—水冷壁；8—一次风喷口；9—燃烧器喷口

根据布置方式和旋流作用的大小，每个旋流燃烧器可产生不同流场，形成不同火焰，见图 63[19]。如果一次风轴向喷入，由于二次风的旋流作用，在整个射流的轴向形成回流区，如图 63a；如果中央空气为自由射流，一次风为环状喷入，则在中心空气射流周围形成环状回流区，如图 63b。旋流火焰也有不同形式。图 63a 与图 63b 为封闭火焰，此时旋流强度适中；图 63c 为半开放火焰，此时旋流强度偏大；图 63d 为开放火焰，呈敞壁式，由于旋流强度太大所致。

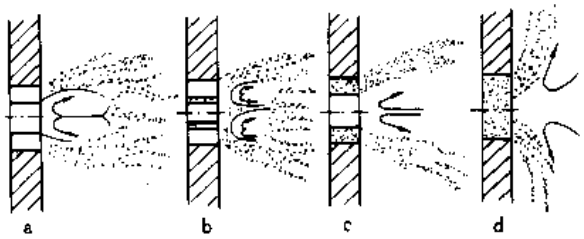


图 63　旋流式燃烧器的火焰形状

4.2.　水煤浆气化烧嘴

水煤浆气化是 70 年代世界能源危机之后发展起来的煤利用新技术。煤气主要用于燃气轮机燃料，即整体煤气化联合循环(IGCC)发电中；以及合成氨、甲醇原料气。在中国具有重要意义和广阔应用前景。

4.2.1.　调制水煤浆

将煤加水磨细，其中＜250μm 占 99%，＜75μm 占 73%，＜45μm 占 60%。加入添加剂，制成含固量为 60%～67%的水煤浆，粘度为 0.5Pa·s 左右作为气化原料。氧化剂为空分装置纯氧。在气化炉中完成部分氧化反应。气化炉压力为 2.6～8.5MPa，温度为 1400℃左右。每吨煤耗氧约 630m³，产干基合成气(标准状态)1900～2000m³，下煤气中含 H_2 约 35%，CO 约 45%，CO_2 19%～20%，其他组分约 1%，高热值约 9500kJ/m³。

4.2.2.　水煤浆气化烧嘴

烧嘴是水煤气化的关键技术。结构示于图 64。套管式，三通道。中心氧通道走氧量占总氧量的 10%～20%，喷口速度约为 100m/s；中间通道走水煤浆；外通道走氧，占总氧量的 80%～90%，喷出速度约为 120m/s。水煤浆与中心氧的一次雾化系内混式，第二次雾化为外混式。为保护材质，喷嘴外部缠绕冷却盘管。

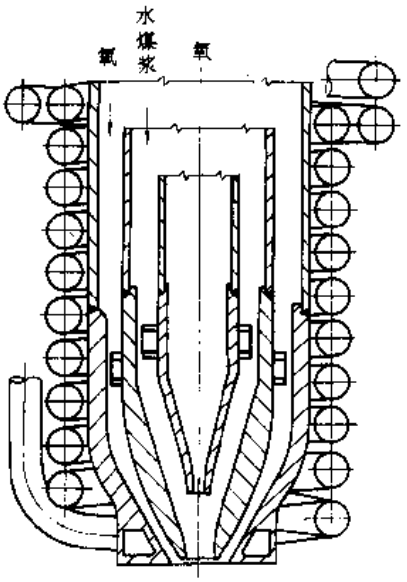


图 64　水煤浆气化烧嘴

参考文献

[1] R. H. Perry 著，秦匡宗译，《Perry 化学工程手册·上卷·第九篇·能的利用、转化与储存》，第 6 版，9-59～9-61 页，化学工业出版社，北京，1992 年。

[2] 同[1]，9-9 页。

[3] 化学工业部工业炉设计技术中心站组织编写，《化学工业炉设计手册》，187～190 页，化学工业出版社，北京，1988 年。

[4] 钱家麟、于遵宏、王兰田等著，《管式加热炉》，18 页，烃加工出版社，北京，1987 年。

[5] Robert, C. R. et al., "The Properties of Gases and Liquid", 3rd ed., p. 84, McGraw-Hill, New York, 1977.

[6] Smith, J. M., Van Ness, H. C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", p. 118, McGraw-Hill, New York, 1959.

[7] 陈敏恒主编,《化学反应工程基本原理》,第2版,33页,华东化工学院出版社,上海,1984年。
[8] 张松寿编,《工程燃烧学》,104页,上海交通大学出版社,上海,1988年。
[9] Beér, J. M., Chigier, N. A., "Combustion Aerodynamics", pp. 10～46, Elsevier Scientific Publishing Co., Inc., New York, 1972.
[10] 戴干策、陈敏恒编著,《化工流体力学》,486～539页,化学工业出版社,北京,1988年。
[11] Ricou, F. P., Spalding, D. B., "Measurements of Entrainment by Axisymmetrical Turbulent Jet", *J. Fluid Mech.*, 2 (1), 21～32 (1961).
[12] 许晋源、徐通模合编,《燃烧学》,38～44页,机械工业出版社,北京,1990年。
[13] 同[9], pp. 117～123。
[14] 韩昭沧主编,《燃料及燃烧》,134～167页,冶金工业出版社,北京,1984年。
[15] Lefebvre, A. H., "Atomization and Sprays", p. 29, Hemisphere Publishing Co., New York, 1989.
[16] 同[15], pp. 309～310.
[17] 同[9], pp. 162～164.
[18] J. Zelkowski著,袁钧卢、张佩芳译,《煤的燃烧理论与技术》,218页,华东化工学院出版社,上海,1990年。
[19] 同[18], 210页.
[20] 中国大百科全书总编辑委员会机械工程编辑委员会,《中国大百科全书·机械工程Ⅰ》,649页,中国大百科全书出版社,北京·上海,1987年。

基本参考文献

1. 韩昭沧主编,《燃料及燃烧》,冶金工业出版社,北京,1984年。
2. 许晋源、徐通模合编,《燃烧学》,机械工业出版社,北京,1990年。
3. 张松寿编,《工程燃烧学》,上海交通大学出版社,上海,1988年。
4. 常弘哲、张水康、沈际群编,《燃料与燃烧》,上海交通大学出版社,上海,1993年。
5. 曾汉才、韩才元等编,《燃烧技术》,华中理工大学出版社,武汉,1990年。
6. 钱家麟、于遵宏、王兰田等著,《管式加热炉》,烃加工出版社,北京,1987年。
7. 化学工业部工业炉设计技术中心站组织编写,《化学工业炉设计手册》,化学工业出版社,北京,1988年。
8. Beér, J. M., Chigier, N. A., "Combustion Aerodynamics", Elsevier Scientific Publishing Co., Inc., New York, 1972.

sheying 1. zongshu

摄 影 1. 综述 Photography 1. Survey

于松嘉 公安部第二研究所

1. **概述** …… 65
1.1. 定义 …… 65
1.2. 发展史和现状 …… 65
2. **潜影** …… 66
2.1. 基本概念 …… 66
2.2. 潜影理论 …… 67
2.3. 互易律 …… 67
3. **显影** …… 67
3.1. 显影原理 …… 67
3.2. 显影剂 …… 68
3.3. 显影液 …… 69
3.3.1. 显影液的组成 …… 69
3.3.2. 胶片的显影加工 …… 69
3.3.3. 定影 …… 70
4. **感光测定** …… 71
4.1. 基本概念 …… 71
4.2. 感光度的测定 …… 71
4.2.1. 定密法 …… 72
4.2.2. 定斜法 …… 72
4.2.3. ISO制 …… 73
4.3. 感光材料的其他特性 …… 73
4.3.1. 光谱感光度 …… 73
4.3.2. 清晰度 …… 73
4.3.3. 分辨率 …… 74
4.3.4. 颗粒性 …… 74
4.3.5. 遮盖力 …… 74
4.3.6. 检测量子效率 …… 74
5. **摄影设备** …… 75
5.1. 照相机 …… 75
5.1.1. 照相机的基本构造和工作原理 …… 75
5.1.2. 照相机的种类 …… 76
5.2. 镜头 …… 77
基本参考文献 …… 78

1. 概 述

1.1. 定 义

“摄影”原出希腊文“光”和“绘写”(light and writing)。英文称“photography”亦同义。光投射到物体后，经针孔或光学玻璃透镜，产生光比与实物相似的光的影像，将其记录下来的方法即摄影。最早用笔将影像绘制在半透明纸上。在发明了银盐感光材料以后，被摄取的光学影像使感光材料感光，先形成不可用肉眼观察到的“潜影”；再使用化学方法，将它显现成可观察到的影像，称为“显影”；因未感光部分干扰感光后显影形成的影像，利用化学物质将其溶去，此过程称为“定影”；最后用水清洗感光材料里残存的有害物质，再经干燥，整个摄影过程完成。到了近代由于新的科学技术的涌现，有些摄影过程已进入实时干法显现信息，使用非银盐信息记录材料，如光致变色材料、光热塑变形材料、光折射成像材料、重氮微泡材料等，达到“即影即有”的目的。

1.2. 发展史和现状

摄影的方法是在获得感光性银盐物质以后才逐渐发展起来的。1725年J. H. Schulze利用白垩混合硝酸银，涂于半透明纸上，感光后变黑生成影像。1777年C. W. Scheele利用氯化银制成感光材料。1812年W. H. Wollaston发明新月形光学玻璃镜头制成照相机。1816年J. N. Nie'pce制成可放入照相机中摄影的氯化银感光纸获得负像，尚不能印制成正像。1835年W. H. Fox Talbot制成可用负片印制成正像的氯化银印像纸。1837年L. J. M. Dagnerra发明银板法感光材料，在金属铜板上镀上薄层金属银，用碘蒸气将金属银氧化成为碘化银，摄影曝光后产生“潜影”(极微小的金属银)，用汞蒸气处理后，金属银潜影与汞生成银汞齐得到可观察的正像。1851年

F. Scott Archer 发明珂珞酊湿片，系用硝化棉溶于乙醇和乙醚混合液中制成粘胶液，溶进氯化锂，再将硝酸银水溶液注入其中，急速搅拌，生成极微细的氯化银晶体，均匀悬浮分散于胶体溶液中不能聚集，涂布在玻璃片上，趁其未干之时进行摄影和显影，因干燥后显影剂水溶液不能浸入感光层进行显影，故称“湿片”。感光材料划时代的进步为与“湿片”相应的“干版”的发明，1871 年，Maddox 成功地制成明胶干版，它利用明胶吸水能够膨胀，常温下不溶于水，显影溶液可以使其显影，干燥后可以长期保存等特性制成，明胶在较高温度时溶于水，生成粘胶液溶以卤化物，与硝酸银水溶液混合制成乳剂，涂布于载体上，常温下水分蒸发而干燥凝固，可保存起来随时备用。1873 年沃格尔（H. W. Vogel）发现卤化银光谱增感染料，改变了卤化银只感受蓝紫色光，极少感受红、橙、绿色光的缺陷，使影调更接近自然。1889 年生产出全色性干版，到 1980 年以后产品日臻成熟。此时瑞士化学家赫特（Ferdinand Hurtor）、英国化学家和摄影家德林菲尔德（V. C. Driffield）绘制测定感光性能的特性曲线，研究制订了照相干版的感光度的新测定方法，为感光科学奠定了重要的基石，

摄影术发展到今天，已超出单纯记录影像的功能，它包括丰富的内涵，简括说来有三方面的主要功能：信息记录与传递，信息的检测，生活艺术造型、广告摄影和影像艺术创作。前两者内容占 70%以上。摄影已成为重要的科学技术研究手段，是记录、传递和检测信息的得力工具。应用范围极广。获取图像信息是人类生存于自然界中进行生产活动的需要，人类通过视觉系统所得到的信息量，占总信息量的 90%以上，摄像技术通过电视传播更扩展了它的应用范围。传统的常规摄影，在诸如文物考古和鉴别、病理和生物细胞检验、矿物鉴定等方面有广泛的应用。光化学成像体系感光材料在感光度和分辨率等方面取得的成就，更开阔了新的应用领域，印刷界和航空测量界要求高的精密度和极低的涨缩变化，更是非它莫属。为拓宽应用领域，一些新技术也在研究和开发，如实时性感光材料，干银法感光材料，具有可逆性重复使用性能的材料等。为了减少对环境的污染，已有采用无水洗加工工艺的相纸生产。

2. 潜 影

潜影（latent image）是具有感光性能的卤化银晶体，接受光子的作用，产生潜在的不可为肉眼所觉察的影像。产生的单个银原子和自由电子是不稳定的，称做预潜影中心，2 个以上不足 4 个银原子相结合时，称为次级潜影中心，其寿命很短，如及时经强化显影，或经二次弱光闪曝，可生成能显影的潜影。接受光能量的银原子必须结合达到 4 个以上时才能够诱发潜影，称为潜影中心，稳定的潜影必须超过其阈值，见图 1。然后利用还原性物质，将潜影扩大可达 10^9 倍，生成可以观察的金属银堆集的影像。潜影的形成过程见图 1。

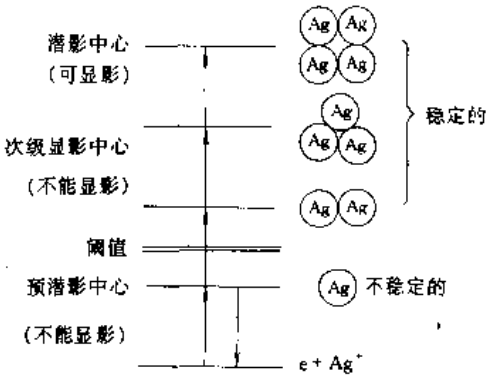


图 1 潜影形成过程

卤化银感光后，在显影之前，受到贮存环境的影响，诸如高温、高湿度空气、氧、氧化氮、硫化氢等有害气体侵袭，以及乳剂本身存在化学物质分解出有害氧化物，潜影本身存在的可逆反应等，造成潜影损失而减少，统称潜影衰退。

2.1. 基本概念

（1）间隙银离子 卤化银晶体受光子作用或其他原因，生成可自由移动的银离子。原占有的晶格位置变为空缺，当它与带负电的增感微斑接触后，获得电子，间隙银离子（Ag_i^+）生成银原子，多个银原子结合生成潜影，以下式表示：

$$AgBr + h\nu \longrightarrow Ag_i^+ + Br + e$$

e＋增感微斑——→被捕获的 e（带负电的增感微斑）

被捕获的 $e + Ag_i^+$（间隙银离子）——→Ag

$$Ag + \cdots + Ag \longrightarrow nAg \text{（潜影）}$$

（2）正空穴 离子晶体中当电子受到激化跃迁到导带，留下电子所在的带正电荷的空位。在卤化银晶体中正空穴与电子具有相同的运动速率。能与光电子复合减弱了潜影的形成。但 正空穴可被晶体表面的硫化银所吸引，使之失去活性并释出间隙银离子。

$$Ag_2S + \text{正空穴} \longrightarrow AgS + Ag_i^+$$

$$AgS + \text{正空穴} \longrightarrow Ag_i^+ + S$$

$$e + Ag_i^+ \longrightarrow Ag$$

$$Ag + \cdots + Ag \longrightarrow nAg$$

（3）电子陷阱 在卤化银晶体表面，能捕获自由电子的分子簇。如在乳剂生产过程中用丙烯基硫脲进行化学成熟时，产生硫化银分子簇，吸陷电子后与间隙银离子结合，又将电子传给间隙银离子，生成银原子，促进潜影生成。

2.2. 潜影理论

目前对卤化银感光的微观过程以及潜影的形成，尚没有一个十分完善的理论解释，主要有早期的葛尼-莫特潜影理论和现代的米契尔潜影理论。

早期葛尼-莫特(Gurney-Mott)潜影理论的要点主要有以下几点。

(a)感光中心。制备卤化银乳剂时，经化学增感生成金属银或硫化银，在形成潜影时起到电子陷阱作用；

(b)卤化银晶体曝光时产生的自由电子向晶体外部迁移，固定在感光中心上；

(c)当一定数量的间隙银离子被吸引到荷负电的感光中心时，电荷被中和，产生聚集银原子，即为潜影。

将潜影理论分为电子阶段和离子阶段，实验也证明两个阶段是存在的。

为解决葛尼-莫特理论所面临的许多困难，米契尔通过许多实验结果提出了新潜影形成理论。主要内容是有以下几点。

(1) 硫增感后卤化银晶体表面生成很多离散的硫化银分子簇，并不是电子深阱，而是浅阱，捕陷的电子很容易在受热或红外辐射时逸出，在形成潜影时也不是潜影中心。但它可以增加晶体表面间隙银离子(Ag_i^+)的浓度。

(2) 曝光时卤化银晶体内与光电子同时生成的正空穴的迁移率与电子迁移率相近。正空穴对潜影形成有很大的影响。

(3) 卤化银晶体接受光照的结果形成潜影或显影中心 (Ag_n)，n 应大于或等于 4。

潜影的形成过程可分为两个阶段。

(1) 低效阶段　Ag，Ag_2，Ag_3 都是由光电子与间隙银离子的随机扩散到一起形成的，而易于受热骚动和正空穴的袭击而回归，因此是低效的。

(2) 高效阶段　一旦 Ag_4^+ 形成，潜影就开始进入高效成长阶段。成长过程示意如下：

$$Ag_3 \xrightarrow{Ag_i^+} Ag_4^+ \xrightarrow{e} Ag_4 \xrightarrow{Ag_i^+} Ag_5^+ \longrightarrow \cdots \longrightarrow Ag_n$$

形成的 Ag_4^+ 成为光电子与间隙银离子的浓集中心，而先前形成的 Ag，Ag_2 和 Ag_3 由于热骚动和正空穴的侵袭能逐步分解成光电子和间隙银离子，分解出来的电子和间隙银离子能转移到 Ag_i^+ ($i \geqslant 4$) 上，使潜影长大。这就是潜影的浓集增长过程。这个过程解释了为什么曝光后的晶体上实际只有一个或一个以上少数几个潜影斑。

米契尔理论是国际感光界公认的正确理论，有很大的权威性。

2.3. 互易律

卤化银感光材料接受的曝光量 H 为照度 E 与曝光时间 t 的乘积：

$$H = E \cdot t$$

在一定范围内任意改变照度和时间，其乘积（曝光量）相等，感光材料感光后的密度（即光学密度）变化亦相等，此规律称为互易律。它是感光材料感光的基本规律之一。

如果光强过大，曝光时间过短(如电子闪光灯摄影)，或者光强过弱，曝光时间过长（如天文星球摄影），此时相同的曝光量，产生较小的密度，此即互易律失效。前者称高照度互易律失效，后者称低照度互易律失效。高照度互易律失效的原因系因强烈的光能量所提供的光量子数量过大，产生大量的分散的间隙银离子、自由电子，银原子难以及时聚积，减少了形成潜影的几率所造成。相反在极微弱的光照度下，长时间曝光，因光电子数量太少，很难同时大量地生成稳定的 Ag_4 银原子的潜影，此外还受热骚动及产生潜影可逆反应中衰变的影响。两种互易律失效均因潜影形成不足，造成银影密度降低、感光度下降，反差减小。

3. 显　影

卤化银感光材料经光化作用产生潜影，利用还原性物质将其扩大 10^9 倍后得到可观察的金属银影像，此过程称为显影。显影剂的还原作用要适当，如利用强还原性物质如初生态氢等，将会使全部卤化银还原成银，感光材料全部变黑，分辨不出影像。如还原能力过弱则不能使曝过光的卤化银还原。显影过程是有时间限制的。

3.1. 显影原理

显影过程在热力学上是可逆的，显影反应自由能变化 ΔG 以下式说明：

$$\Delta G = -nf\Delta E$$

式中　ΔG——显影过程中自由能变化；

f——法拉第常数；

n——转移电子摩尔数；

ΔE——银与还原剂的氧化还原电位之差。

为使显影过程可以进行，ΔE 必须是正值。银和银离子体系的氧化还原电位由下式求得：

$$E_{Ag} = E_{Ag}^{\ominus} + \frac{RT}{nf} \ln a_{Ag^+}$$

式中　$E_{Ag}^{\ominus}$——Ag 的标准电极电位，为 0.799V；

a_{Ag^+}——Ag^+ 活度；

E_{Ag}——Ag 平衡电极电位；

T——绝对温度；

R——气体常数。

Ag^+ 活度取决于显影液的组成，显影液中主要是溴化物，银离子的浓度取决于溴化银的溶度积和溴离子的浓度。一般情况显影剂中自由银离子浓度在 $10^{-11} \sim 10^{-10}$mol/L 之间，因含量很低，此浓度可近似为活度，从

上述方程式中得出 E_{Ag} 值在 0.219～0.161V 之间，显影剂中还原性物质的氧化还原电位必须小于 0.161V，显影过程才能进行，同时为保持一定的反应速度，显影剂的氧化还原电位应低于 0.120V。

对显影过程的解释主要有以下几种理论。

(1) 催化理论　已感光的卤化银，生成银核（潜影）、对显影剂的还原有催化作用。显影剂将银核周围的卤化银还原，银核逐渐扩大，形成可见影像。

(2) 电极理论　感光后卤化银晶体上产生的银核（潜影）在显影液和固体卤化银颗粒之间起电极作用。阳极过程发生在银核和显影液之间的界面上，电子从显影剂转移到银核上；阴极过程发生在银核和固体卤化银界面上，银离子俘获一个电子生成银原子，并沉积在银核上使银核扩大为可视的影像。

3.2. 显影剂

根据电化学反应计算，氧化还原电位低于 0.120V 的物质均可使银离子还原。但符合这种条件的物质不一定都能用作显影剂。显影剂必须具有良好的显影选择性，它能最大限度地把有潜影的卤化银晶体还原成银，保证获得尽可能大的感光效率，但又不还原未经曝光的晶体，以免灰雾上升到不能容许的程度，影响清晰度。由于上述原因，自摄影术诞生后的 100 多年内，人们发现了数以千计的各类具有显影性能的物质，但筛选结果认为，性能良好的显影剂只有 10 余种，而经常使用的还不到 10 种，见表 1。

最常用的显影剂对苯二酚，还有与对苯二酚结构相近似的氯代或溴代对苯二酚，邻苯二酚，连苯三酚。对苯二酚与其他多种显影剂配合使用产生超加和作用。在显影液中，如果存在另外一种还原电位低于显影剂的物质，即还原能力更强的物质，它可在显影过程中将显影剂氧化产物还原再生，从而增加显影活性，使显影作用多倍增加，这种作用称为超加和性。

单独使用对苯二酚作显影剂，因它是含双负电荷的离子，会产生较强的电荷势垒。由于感光乳剂本身常残留溴化物，同时显影液中含较多数量溴化钾，在显影过程中，卤化银晶体表面形成荷负电的溴离子吸附层，迁到荷负电荷的显影剂离子，产生相斥作用，减缓显影速度，这种作用称为电荷势垒。显影剂所带负电荷越多，作用越强。因此，单独使用对苯二酚，显影作用缓慢，在强碱性环境中 pH 值为 11 以上才能充分发挥作用。

苯酚类显影剂还有米吐尔(metol)，它是极重要的显影剂，可单独使用进行显影 (pH 值为 8 以上)，产生丰富的强光和阴影部位影调，与对苯二酚等显影剂配合使用，显影能力很强。

盐酸对氨基苯酚

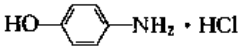
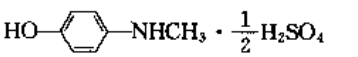
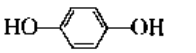
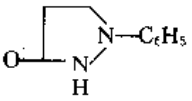
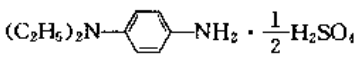
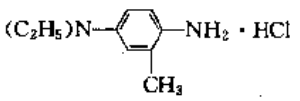
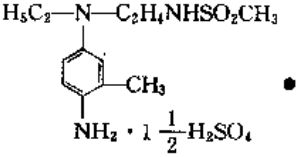
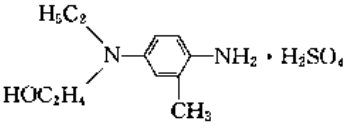
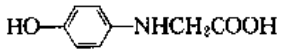


表 1　常用显影剂的名称及用途

商品名称或代号	化学名称	结构式	用途
米吐尔	*N*-甲基对氨基酚硫酸盐		黑白显影
海德儿	对苯二酚		黑白显影
菲尼酮	1-苯-3-吡唑烷酮		黑白显影
T.S.S.	*N*，*N*-二乙基对苯二胺硫酸盐		水溶彩色法显影
CD-2	*N*，*N*-二乙基-3-甲基对苯二胺盐酸盐		彩色正片显影
CD-3	*N*-乙基-*N*-（β-甲基磺酰胺乙基）-3-甲基对苯二胺倍半硫酸盐		彩色负片、中间片显影
CD-4	*N*-乙基-*N*-羟乙基-3-甲基对苯二胺硫酸盐		照相负片显影

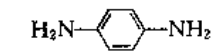
在强碱性条件下显影，高温抗氧化，高温显影灰雾小。

格拉星（glycin）（对羟基苯胺基乙酸）



在空气中抗氧化能力强，不易被污染，不易产生灰雾。可单独用做显影剂，产生暖调效果。与对苯二胺合用，产生微粒效果。

最常用的苯胺类显影剂是对苯二胺



显影能力较弱，在强碱条件下用做微粒效果显影，与对苯二酚、格拉星、米吐尔结合使用可产生强的显影能力。

吡唑烷酮类显影剂主要有菲尼酮（phenidone），菲尼酮在弱碱环境中，显影作用缓慢，可使低曝光量影像显现充分，可保持乳剂的感光度不降低，它的还原作用很少像其他类型显影剂那样易受溴化物积累产生抑制作用的影响。它与米吐尔、对苯二酚混合使用，获得极佳的超加和性。

缩合的显影剂，含氨基的显影剂与酸反应，生成显影剂的盐，此盐的酸性部分，用碱将其中和使显影剂活化。如用二氧化硫与 *N*-甲基对氨基酚游离碱反应生成白色结晶固体，放入含亚硫酸钠水溶液中，不需加碱即可显影，又如间苯二酚和邻苯二胺生成快速显影化合物、邻苯二酚与对苯二胺组成微粒显影液等。过去有商业价值比较重要的缩合显影盐有如下几种。

米吐奎诺（metoguinone）　2mol 米吐尔碱与 1mol 对苯二酚组成。

氯冉醇（chloranol）　2mol 米吐尔碱与 1mol 氯代对苯二酚组成。

羟基胺（hydramine）　1mol 对苯二胺与 1mol 对苯二酚组成。

派拉米多（pyramidol）　1mol 对氨基苯酚与 1mol 对苯二酚组成。

莫利吐尔（meritol）　1mol 邻苯二酚与 1mol 对苯二胺组成，是目前被大量应用的微粒显影液商品。

奥吐尔（ortol）　2mol 邻氨基苯酚与 1mol 对苯二酚组成。

3.3. 显影液

在实际显影过程中，工艺控制分物理、化学与感光 3 个方面。

物理控制又称机械控制，是通过控制显影过程中的物理条件如温度、时间、搅拌程度来掌握显影进行程度。在实际操作过程中，对物理条件的控制要求很严，在彩色负片加工时，显影温度允许变动范围为±0.1℃，时间误差规定在 10s 以内。

化学控制是运用分析化学手段，检验所用化学药品的纯度以及各种加工溶液，并通过补充、调整以维持各种成分的稳定。

感光控制又称感光测定控制，是用曝光量恒定的控制光楔，通过实际冲洗以检查加工条件是否正常。

彩色片的显影过程比黑白片较为复杂。黑白片显影过程的终点是生成银及显影剂氧化物。彩色显影过程并不至此而终止，它将进一步利用显影剂的氧化产物与成色剂发生偶合反应，在形成银影的部位同时生成染料以获得彩色影像，见摄影　3. 彩色摄影。

3.3.1. 显影液的组成

只含有显影剂的显影液不能构成有效的显影液，一个性能良好的显影液除了选用优质的显影剂以外，还应含有一些其他的必要成分。常用的显影剂都需要在碱性环境中才能达到正常的显影速度和生产优质的影像。因此在显影液中都需要加入一定量碱性物质以保证所要求的 pH 值。黑白底片显影液的 pH 值在 7～9 之间，其中以在 8.0 左右的较多；黑白正片显影液的 pH 值大多在 10 以上；彩色底片和正片显影液的 pH 值在 10～11 之间。由于碱性物质能加快显影速度，故称之为促进剂。常用的促进剂有碳酸钠、硼砂和氢氧化钠等碱性物质，其中碳酸钠的应用最广，硼砂多用于黑白负片显影液中。

显影剂在碱性溶液中易被空气氧化，故需加入防氧化剂（俗称保护剂）以减缓氧化速度。常用的保护剂是亚硫酸钠。在彩色显影剂中有时也加入羟胺盐作为辅助保护剂。亚硫酸钠除了能减缓显影剂的氧化速度外，还兼有微粒显影作用，故在微粒负片显影液配方中，其含量大大超过起保护作用所需要的量，常高达 100g/L。在显影过程中，亚硫酸钠能与显影氧化物作用生成磺酸盐，后者是一种具有较弱还原能力的显影物质，对黑白显影有一定的辅助作用。但亚硫酸钠的这种性质对彩色显影却十分不利，因为在彩色显影中，是靠彩色显影剂的氧化物与成色剂偶合以形成染料影像。过多的亚硫酸钠会与成色剂争夺此氧化物而降低染料产量。因此，在彩色显影液中亚硫酸钠的含量较低，一般为 2～4g/L。

显影液中还含有另一种不可缺少的成分——防灰雾剂（又称抑制剂）。显影灰雾是胶片未经曝光部分所产生的密度，超过允许限度时会使影像丧失明快感和使细部受到损失，因此需加入一种物质以防止这种有害密度的产生。优良的防灰雾剂应既能防止未曝光的卤化银晶体被还原，又不妨碍已曝光晶体的显影速度，只有溴化钾和有限的几种防灰雾剂能在一定程度上满足上述要求。

3.3.2. 胶片的显影加工

胶片的加工工艺可分为黑白片和彩色片两大类，两类中又各分为负片和正片两种加工系统。

在制作感光材料时，为提高其感光度，卤化银晶体颗粒较粗大，如不加控制地显影，会影响影像的分辨率和清晰度，显影时采用以下几种措施使颗粒变细——微粒显影。

a. 减缓显影速度以利于显影过程产生的热量易于发散，明胶支持体不致熔化而使银颗粒冲破围墙聚集成粗粒。

b. 使用卤化银溶剂在显影过程里，将卤化银晶体表面溶解为可溶性络合物，缓慢地被显影剂还原为金属银，沉积在银核（潜影）之上。

c. 采用弱碱性环境，减少显影剂活性。

d. 采用弱还原性显影剂：如对氨基酚等，减缓显影速度。

(1) 黑白底片和正片 黑白底片和正片的冲洗过程相同，都需要经过显影、中间水洗、定影、最后水洗及干燥等5个步骤。主要区别在于显影液配方显影反差系数 γ 值不同(反差系数见4.1.)，显影时间及温度也有差异。

底片显影液要求能产生微粒高感效果，故含有大量亚硫酸钠，其pH值较低，含防灰雾剂量较少。为了不致于产生粗粒现象，显影温度一般在18～20℃之间，但大多采用18℃。其显影时间也稍长。底片的显影 γ 值一般都控制在0.65左右，显影时间以达到规定的 γ 为准，一般在6～10min之间。与底片相比，正片的冲洗有以下特点：由于正片乳剂中，卤化银晶体颗粒比负片细，不需要在显影液中加入大量的亚硫酸钠以降低其颗粒度，故亚硫酸钠含量较少。正片显影液的pH值较高，都在9.0以上，故其显影速度较快。此外正片对灰雾要求严格，配方中溴化钾的含量也较多。正片的显影时间一般为2～4min。γ 值大多控制在2.5左右。

黑白负片、正片常用的典型显影配方分别见表2、表3。

表2 黑白负片常用显影配方，g/L

配方代号	米吐尔	菲尼酮	对苯二酚	亚硫酸钠（无水）	硼砂	硼酸	溴化钾	pH
D-76	2.0		5.0	100	2.0			8.3
D-96	1.5		1.5	75	4.5		0.40	8.6
H-M	1.5		1.0	100	2.0		0.15	8.52
P-Q微粒		0.14	5	100	2	3	0.8	8.70

彩色片的加工过程比较复杂，控制条件更为严格，见摄影 3. 彩色摄影。

(2) 反转片显影液 反转片是本身包含正、负片双重性质的感光材料，在摄影过程中做为负片，在应用时又做为正片，得到正像。在感光材料制造过程已将此因素考虑在内，故其卤化银颗粒较负片细，反差高。显影液的组成包括负像的显现和正像的显现两部分，然后除去负像，保留正像。其负像显影液不同于普通负片显影液，不再以微粒为主，而以能获得完整层次影调影像，反差较高，反差系数在1.5～1.8左右，最大密度为1.8～2.0左右。负像显现完整以后，要将其彻底除去，保留残存的卤化银正像，经二次曝光，用正片显影液将它显影成完整的正像。在化学组成方面的要求，首次反转显影液，要具有增加显影浸透性，使用较强卤化银溶剂如硫氰酸钾，使获得最大密度的银影完全还原，在氧化溶除它时，不残留卤化银，以免第二次显影时产生密度，成为灰雾，干扰获得正像的质量。它的二次显影液为正片显影液。

表3 黑白正片常用显影配方，g/L

配方代号	米吐尔	菲尼酮	亚硫酸钠（无水）	对苯二酚	碳酸钠（无水）	溴化钾	pH
D-97	0.5		40.0	3.0	20.0	2.0	10.15
II-1	2.0		20.0	6.0	25	3.0	
PQ (ID-62)		0.5	50	12	60	2	

3.3.3. 定 影

胶片显影后，被还原成影像的卤化银晶体只占其总含量的20%～30%，约有70%以上的卤化银未起变化而存留于乳剂中，这些存留的晶体仍保持着一定的感光性能。定影就是将感光材料中未感光的卤化银溶解除去，防止重新感光变色，影响完成的银影。

定影液中主要是对卤化银溶解能力强的物质，如硫代硫酸钠（俗称海波）、硫代硫酸铵（又称铵海波）、硫氰酸钾、氨水等。海波应用历史较久，传统配方中使用较多。后者由于定影速度较快，故在快速加工、漂定合一和单浴显影工艺中采用。

硫代硫酸盐能与卤化银反应生成溶于水的络盐，化学反应如下进行：

$$AgX+Na_2S_2O_3 \longrightarrow NaAgS_2O_3+NaX$$
$$3NaAgS_2O_3+Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_5Ag_3(S_2O_3)_4$$

在第一步反应中生成的 $NaAgS_2O_3$ 是不溶于水的，经第二步反应后生成的 $Na_5Ag_3(S_2O_3)_4$，大部分溶于定影液中，剩余的一小部分被随后的水洗完全溶掉。

为清除显影过程带入的碱，定影液保持酸性环境。加入保护剂亚硫酸钠，防止硫代硫酸钠分解而硫化。为防止感光材料乳剂层软化脱落加坚膜剂，如硫酸钾铝等能与明胶缔合而使之硬化。加入有机酸或无机酸如柠檬酸、乙酸、硫酸等，保持pH值在4.5～5.6之间，它还有除斑及防止坚膜剂生成碱式氢氧化铝而沉淀的作用。

黑白负片和正片所用的定影液配方相同，大多采用F-5配方，其组成为：$Na_2S_2O_3$ 240g/L，Na_2SO_3 15g/L，

醋酸（28%）47mL/L，硼酸 7.5g/L，钾矾 15g/L，pH 值为 4.25。

4. 感光测定

感光测定是利用科学方法，将感光材料经分级定量曝光以后，以标准的温度和时间在标定的显影液中显影，测出其光学密度值，以密度为纵坐标，以曝光量对数为横坐标绘出曲线，此曲线称为特性曲线，从中计算出感光材料的一系列感光特性。

最早从事感光测定研究的是赫特尔(Hurter)和德林菲尔德(Driffield)，他们于 1890 年首先绘出特性曲线，也称为赫德曲线。

在实际应用以及科学研究过程中，利用感光测定可以在合理加工条件下测定一种感光材料的感光性能，也可以用特定的感光材料来测定显影配方的性能，或检验某种显影配方在不同的温度、时间、搅拌条件下的加工性能及稳定性，用特定的感光材料和加工条件来测定不同光学条件的曝光性能，求得圆满的结果。在进行感光测定时，为获得稳定均匀的光照度，对光源有严格的规定。光源分为人造光源和日光光源，前者的色温为 2850K，后者色温为 5500K（光源的辐射在可见区和绝对黑体的辐射完全相同时，此时黑体的温度就称此光源的色温）。为获得准确的曝光时间，采用落帘金属快门，误差很小。以银或石墨制成光楔，密度差分别为 0.1，0.15，0.3，有 21 级和 30 级两种。可得到 $\sqrt[3]{2}$，$\sqrt{2}$，2 倍数量差的光照度，得到特定的光照度。显影装置要求能充分搅动，有特定的显影液、定影液配方，严格控制温度（±0.5℃）和显影时间。

4.1. 基本概念

(1) 曝光量 H　即感光材料接受光能的数量，光照度 E 和曝光时间 t 之积。以下式表示：

$$H=E\cdot t$$

(2) 密度 D　感光材料经曝光、显影以后得到黑色金属银，它的阻光度为 O，即入射光 I_0 与透射光或反射光 I 之比，与其透光度 T 互为倒数，阻光度的对数即为光学密度 D，简称密度。

$$D=\lg O=\lg\frac{1}{T}=\lg\frac{I_0}{I}$$

一般对胶片测量其透射密度、对相纸则测量其反射密度。

(3) 特性曲线　感光材料经感光测定仪曝光，显影加工后，测出其灰雾值和多级光楔曝光量对应的密度值，以密度 D 为纵坐标，曝光量的对数 $\lg H$ 为横坐标，连接各点成曲线，称为特性曲线，见图 2。

特性曲线分 4 部分，BC 段又称直线部分，密度值与曝光量对数成正比关系，能正确表达景物的影调层次，属

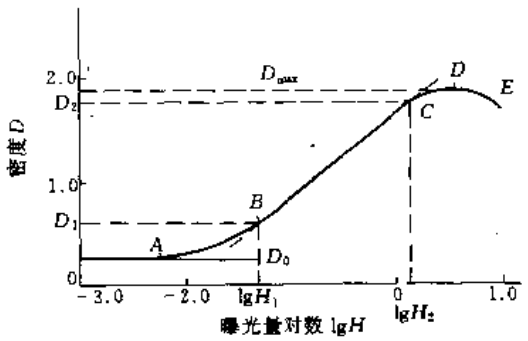


图 2　特性曲线（负片）示意图

理想使用部分；CD 部分为曝光过度部分，又称为曲线的肩部；D 点是密度增长的饱和点，称为最大密度；DE 段又称反转部分，在常规摄影中无实际意义；A 点以下绘出的水平线表示未感光而经过显影生成的密度，称灰雾密度 D_0，它包括片基和灰雾两部分，也称最小密度。

(4) 反差系数　特性曲线的直线部分的斜率为反差系数，又称 γ 值。

$$\gamma=\frac{D_2-D_1}{\lg H_2-\lg H_1}=\frac{\Delta D}{\Delta\lg H}$$

式中　D_2——直线部最大密度；

D_1——直线部最小密度；

$\lg H_2$——直线部最大曝光量对数；

$\lg H_1$——直线部最低曝光量对数。

反差系数可用作表示显影程度，理想的负片显影时 γ 值在 0.7～0.85 左右。正片 γ 值在 2.0～3.0 左右。根据 γ 值可调整显影时间、温度及显影液成分变化。

(5) 宽容度　特性曲线上直线部分相对应的曝光量对数最大值和最小值之差即为宽容度，用 L 表示，相差值越大，宽容度越大。

$$L=\lg H_2-\lg H_1=\Delta\lg H$$

宽容度是衡量感光材料能正确记录影像正确反差的亮度范围，即在特性曲线直线部分相应的曝光量范围。一般黑白负片宽容度在 1.8～2.1 左右。感光材料要求有较大宽容度，除摄影曝光有较大的安全系数之外，还可以获得景物的宽广的亮度间距，获得丰满的影像阶调和层次。

4.2. 感光度的测定

感光度又称感光速度，是感光材料对光辐射能的响应灵敏度，为感光性能的重要指标之一。摄影曝光的目的是将景物的亮度反差记录为密度反差传达的影像，因此达到一定影像密度的曝光量是衡量感光度的依据，用数学式表示：

$$S=\frac{K}{H}$$

式中　S——感光度；

H——曝光量；

K——常数。

其对数表示法：

$$\lg S=k\lg\frac{1}{H}$$

感光度 S 与达到一定基准密度所需的曝光量成反比，即所需曝光量值越小，则感光度值越大。

感光度的测定有以下几种方法。

4.2.1. 定密法

以灰雾密度 D_0（图2中 A 点）以上密度值增加0.1所对应的曝光量为基准计算感光度。它是1934年德国工业标准定制(DIN)采用的方法，比较接近实际应用情况，因为普通负片在室外要分辨两部分的明暗程度，其反射光（或透射光）之比，不能小于125∶100，故分辨反差或最小亮度细部之间所产生的密度差为 $D=\lg\frac{I_1}{I_2}=\lg\frac{125}{100}=\lg 1.25=0.1$。

其具体测定条件，光源为40W钨丝灯，色温2850K，日光校正滤光片色温5500K，测定日光下感光度，密度级差为0.1，共30级的光楔，曝光时间1/20s。

对于一般负片，其感光度 S_{DIN} 为：

$$S_{DIN}=10\lg\frac{1}{H_{D_0+0.1}}$$

不同种类的感光材料，由于应用情况和感光度高低差异，在计算感光度时在产生灰雾 D_0 以上增加的密度值不同。

航空片：

$$S_{DIN}=10\lg\frac{10}{H_{D_0+0.85}}$$

航空片系高反差微粒胶片，以特性曲线直线部的中间部位曝光量为准。

X光片：

$$S_{DIN}=10\lg\frac{1}{H_{D_0+0.5}}$$

X光片影像要求反差较高。

超微粒干版：

$$S_{DIN}=10\lg\frac{10^4}{H_{D_0+0.6}}$$

超微粒干版颗粒极为微细，感光度亦非常低，使用时要求反差较高。以求得便于使用的感光度值，乘以倍数 10^4。

前苏联国家标准（ГОСТ制）也采用定密法，具体测定条件：感光仪曝光速度1/20s，日光校正滤光片5500K，光楔密度为21级。以产生灰雾值以上密度加0.2处所需曝光量为计算感光度的基准，得出感光度值为算术值。

$$S_{ГОСТ}=\frac{1}{H_{D_0+0.2}}$$

它比DIN制的可分辨亮度范围的密度差增加0.1，更趋向合理。

中国制订的感光测定方法标准（GB）与德国工业标准制相同。

定密法比较接近实际应用，但缺乏对更高密度处亮度范围及反差因素的表现。

4.2.2. 定斜法

最早在1890年，为感光测定的创始人赫特尔和德林菲尔德所采用，又称为惰性点定斜法。在特性曲线上，以片基密度加灰雾密度所处的点称为惰性点 i，然后将特性曲线的直线部分延伸经惰性点交于横坐标上 H_i 点，见图3，以 H_i 点的曝光量为计算感光度的基准，此方法称为定斜法。

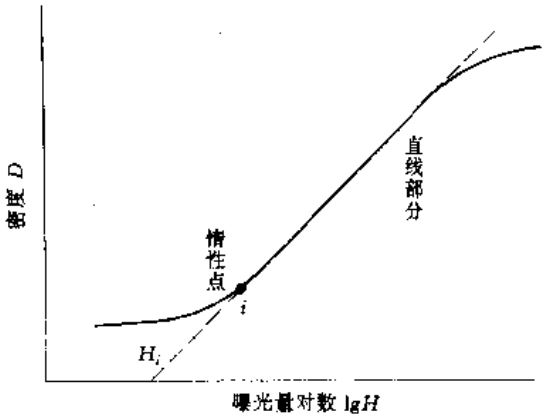


图3 特性曲线上的惰性点

测定时使用转动的有不同宽度缺口的圆形扇轮（见图4），将平行置放的感光材料分级曝光，光源固定，改变曝光时间（间歇性对感光材料曝光），故又称调时制感光测定，此种曝光形式与实际应用中一次性曝光产生效果不完全一致，会产生“间歇效应”。在不含卤化物的显影液中显影。



图4 感光测定用的扇轮

定斜法赫德制的感光度算术式为：

$$S_H=\frac{1}{H_i}$$

定斜法的缺点是计算感光度的曝光量基准太低，对曝光量增大时引起密度的变化缺少测知能力，与实际应用相距太大，故不被沿用。国际标准化组织 ISO 则采用定斜定密相结合的方法。

4.2.3. ISO 制

国际标准化组织拟订的测定方法。兼顾到获得较高密度的亮度范围和产生一定反差后的感光特性。以最小密度 $D_0+0.1$ 处作为 M 点，在特性曲线直线部分的中部选一点 N 点，见图 5。对于一般的感光材料，N 点与 M 点所产生的密度差为 0.8。感光度表示为：

$$S_{ISO}=\frac{0.8}{H_M}$$

式中　H_M ——特性曲线上 M 点相对应的曝光量，lx·s。

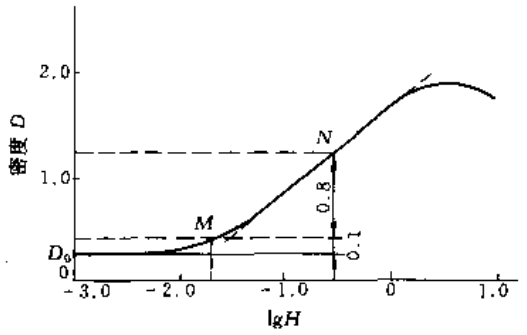


图 5　ISO 制感光测定法图解

测定时感光仪曝光速度为 $\frac{1}{20}\sim\frac{1}{50}$s。

美国国家标准（A.S.A.）制，日本工业标准（JIS）制，美国威斯顿（Weston）制，英国标准（BS）制均与 ISO 制相同。

4.3. 感光材料的其他特性

4.3.1. 光谱感光度

卤化银感光材料感受不同波长的光，表现出不同的感受能力和感光度。对于紫外、红外和彩色片，其光谱感光度犹为重要。它的感光度要根据感受不同波长光谱的敏感性来决定，故称光谱感光度。

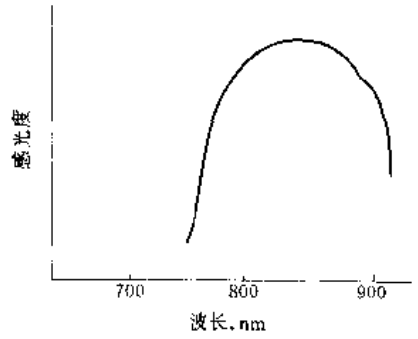


图 6　红外线片 2481 感光度与波长的关系

柯达红外线片 2481 的感光度与波长的关系见图 6。感光度波峰值在 850nm，使用红色滤光片在日光下使用感光度为 ISO 50，在钨丝灯下使用感光度为 ISO 125。另外还有感光度波峰在 750nm、1050nm 等的产品。

感光材料能感受光波（感光度达到一定值）的波长范围。如全色片应感受 480～690nm 的波长范围。每种产品都有它特定的感受范围。

4.3.2. 清晰度

又称锐度，代表感光材料在完成显影过程以后，影像的清晰程度。将卤化银乳剂面上放置一个刀刃形物体进行曝光，显影后生成的银影密度并不完全在刀刃边缘中截止，而是蔓延到被刀刃遮蔽的部位里。实际上得到如图 7 所示的曲线 ADB 或 AFB，在被遮部分也产生一定密度，而曝光区靠近被遮部位的密度也有所降低。这种现象是由于光在乳剂层中的扩散所造成的。

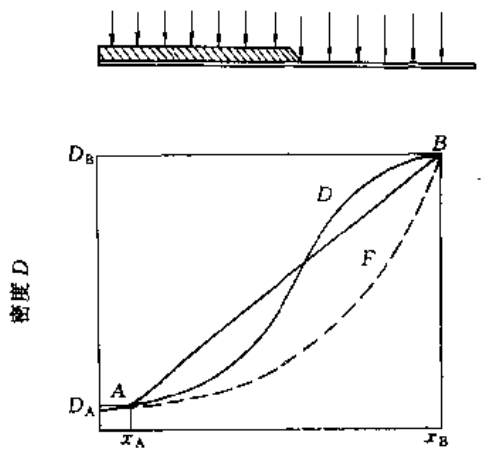


图 7　刀刃在感光材料上形成的密度

图 7 曲线上 A、B 两点所构成的直线的斜率，即平均斜率 $\overline{G_x}$，A、B 两点的密度差 $D_B-D_A=DS$，则清晰度表示为：$\overline{G_x}/DS$。

影响清晰度的因素很多，诸如卤化银晶体的形态和颗粒大小分布情况，胶片保护膜，片基中防光晕层，片基本身的透明度、均匀程度，乳剂表面龟裂条纹等。

中国科学院感光化学研究所，在前苏联伊斯托明的方法基础上提出一种改进的测定方法，测定感光材料曝光显影后刃边狭缝距离。使用宽度为 100μm，50μm，25μm，12.5μm 四组狭缝标板，附在密度级差 $\Delta D=0.15$ 的分级光楔上，对感光材料曝光，显影后测其银影密度，在越窄的狭缝内产生干扰性密度小，则其清晰度越高。清晰度的量度以狭缝宽度 μm 值来表示，对于一种感光材

料，当它的狭缝中产生的干扰性密度 $D=1.0$ 时所对应的狭缝宽，即为该感光材料的清晰度。

4.3.3. 分辨率

又称解像力，它是感光材料表现或记录被摄物体微细能力的一种参数。感光材料经曝光显影加工后，在1mm宽度内，能分辨的最多线条数，以一条黑线和一条白线称为1线对或1周，则分辨率计量单位为线对/mm。可分辨的线条数越多，表示分辨率越高。

测量分辨率常用方法是缩微摄影法，利用特制的分辨率模板如图8所示的克伯型标板（COBB TYPE CHART）。按一定比例进行缩微摄影。被测感光材料经显影加工后，在显微镜下观察随着线条变细、变密而逐渐模糊，直到变成一片分辨不清的影像，在这些线条组中找出刚好能分辨出线条的哪一组，查出此组在模板上1mm内的线对数，再乘以缩拍倍数，即可得出分辨率。

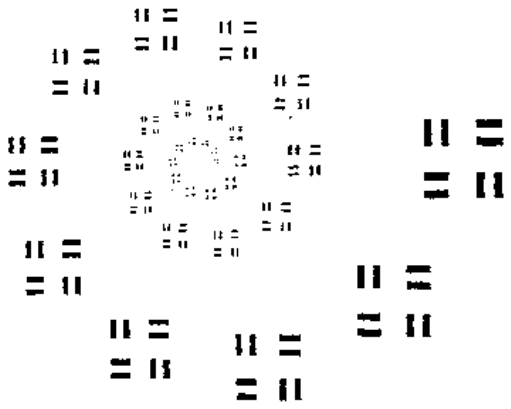


图8 测试分辨率用克伯型标板

模板的反差对测试结果有较明显影响，反差增加，分辨率增高。一般采用线条与背景亮度比为1∶1.6和1∶1000。后来国际标准组织将后者改为1∶100，使测定条件与景物的实际情况更为接近。

4.3.4. 颗粒性

感光材料经曝光显影后，放大5～10倍时即可看到金属银影产生的聚集现象，是由于感光乳剂层中卤化银颗粒分布不均匀造成的。颗粒性表现最明显处为密度0.3～0.4处，密度值增大颗粒性逐渐减低。颗粒性与感光材料固有的卤化银颗粒大小、均匀程度、显影条件和人的视觉心理因素有关。颗粒性的量度通常用均方根颗粒度表示。

均方根颗粒度（root mean square granularity，RMS）为用数据表示感光材料颗粒性的方法。感光材料用一系列不同曝光量均匀曝光，经显影加工后，选取密度为1.0的样品用特定直径光孔的测微密度计进行扫描测量，对均匀曝光的影像逐点扫描，测出1000个以上的数值后，计算标准偏差值 σ_D。

$$\sigma_D=\left[\frac{\sum_{i=1}^{n}(D_i-\bar{D})^2}{N}\right]^{\frac{1}{2}}$$

式中 D_i——密度测量值；

$\bar{D}$——密度平均值；

N——测量总点数。

均方根颗粒度 $RMS=1000\,\sigma_D$

σ_D 值与测试光孔直径大小有关，光孔直径大测出数值小，反之光孔直径小则测出数值大。目前美国使用直径为48μm的圆孔，日本使用40μm×40μm方孔，德国使用直径为25μm圆孔。一般感光材料的RMS值在5～15之间。RMS值越小，颗粒越细，质量越好。

表示感光材料颗粒性的另一参数是卡里耶系数（Callier coefficient）。使用平行光源（又称单向光源）测出密度称单向密度，用漫射光源测出的密度称扩散密度，对同一种感光材料，同时测得两种密度，并计算其比值，此比值称卡里耶系数 Q。

$$Q=\frac{\text{单向密度}}{\text{扩散密度}}$$

此系数表示经曝光显影后的银影颗粒状态，银影的卡里耶系数越大表示颗粒性越大。不规则排列的银颗粒产生光的扩散作用使清晰度降低。但在扩散光照射下颗粒性较小，故用它做比较做为一种参数。

4.3.5. 遮盖力

黑白银影像在单位面积上经显影以后得到的金属银的质量 m，和密度 D 之比称为光度当量 P，其倒数为遮盖力 C：

$$P=\frac{m}{D}=\frac{1}{C}$$

银影像如具有优良遮盖力，可获得高密度值低的颗粒性。

4.3.6. 检测量子效率

卤化银感光材料实际产生银影所需光量子与它接受光量子的比值称为检测量子效率（detective quantum effieiency，DQE）。感光材料从吸收光到形成潜影和显影后形成可见影像，并不是入射光中的每一个光量子都能生成与之对应的银影，实际效率很低，很少超过1%。在曝光形成潜影过程中，感光材料只能吸收部分入射光，而产生的自由电子又可能与正空穴复合，不能产生潜影使量子效率降低，感光材料乳剂中卤化银颗粒大小和分布不合理以及卤化银颗粒的位置是随机的，也降低量子效率，可显影的潜影阈值太高，4个银原子以上才能产生银影等，使得量子效率进一步降低。

利用测微密度计检测经显影完成的影像的均方根颗粒度（RMS）方法得出信号（signal）与噪声（noise）密

度 D_s/D_n 之比，DQE 为输出信噪比与输入信噪比之比：

$$DQE=\frac{(D_s/D_n)_o^2}{(D_s/D_n)_i^2}$$

式中　$(D_s/D_n)_i$ ——入射光（实际景物）的信噪比；

$(D_s/D_n)_o$ ——从感光材料中测出的信噪比。

显影条件、敏化处理、加强潜影处理等都会影响量子效率的检测效果。卤化银感光材料目前最高只能达到4%左右，理论极限为 50%。

5. 摄影设备

5.1. 照相机

早期照相机使用宽幅感光材料，相机尺寸较大。1888年美国科学家爱迪生发明了活动电影，使得卤化银感光胶片扩展了应用范围。利用电影用的 35mm 宽度含有片边齿孔的胶片，设计制造出使用 35mm 胶片的小型照相机，拍摄画面尺寸为 24mm（宽），36mm（长）。每卷胶片长度 1.5m，可拍摄 36 张。增加了拍摄容量。1935 年电影界又研制出使用 16mm 胶片的电影摄影机，胶片宽度 16mm，画面尺寸为 9.65mm（长），7.21mm（宽），进一步减小了摄影机体积，便于携带。至 60 年代，双面齿孔 16mm 胶片改为单面齿孔，增加了画面尺寸，称为超 16mm 胶片。由此对民用照相机也带来深刻影响。美国柯达公司利用 16mm 宽度的胶片生产卡盒式速装速卸的 110 型照相机，使相机体积缩小为长 13cm，宽 4cm，厚 3cm。70 年代该公司又生产出圆盘片盒，嵌装小型胶片的碟式照相机，拍摄画面进一步缩小，相机外观更臻美观，胶片走片比卡盒式更为通畅。

近年推出了自动调焦的相机及各类傻瓜相机，不但体积缩小，重量减轻，而且省去摄影调焦的繁琐，给业余摄影者带来便利。

在科研领域，照相机应用亦很广泛。人造卫星用的天体全天候照相机，不仅要求清晰度极高而且抗高低温骤变带来的不利因素。航测和遥感使用的相机对成像都要求非常严格，像幅尺寸为 23cm×23cm 或 18cm×18cm。需构成立体像时，使用变光谱摄影机，获取 6 个不同波段图像，像幅 55mm×81mm，分辨率高于 150 线对/mm。

5.1.1. 照相机的基本构造和工作原理

常规民用照相机一般由以下几部分组成，起密封避光作用，并可开启装卸胶片的机身，它包含收片和卷片的传送装置（手动或电动自行卷片、收片）；定时的快门装置，包括布帘式、金属帘式、叶片式等；成像镜头，包括各种焦距、内含光圈大小变换装置以控制光量（与快门配合使用以满足拍摄快速动作，或其他如景深大小的需求）；取景用的取景器，包括单镜头反光式和测距式；调焦装置，前后移动镜头，得到清晰影像（新型产品有自动对焦装置，傻瓜相机在 1～1.5m 以外取景摄影至无限远不需调焦。另外还可有自拍装置，可以延续快门撤动时间，以满足特殊需要如将摄影者也摄入镜头之中等测光装置，相机本身附有测光装置，免去外用测光表的繁琐；还有其他附件，如避免有害光线投入镜头中的遮光罩、闪光灯、滤光镜（滤除紫外线）为突出某种效果，如产生雪花、光环等的效果镜，快门引出快线和三脚架防止手触动快门使相机颤动而影像模糊等。

（1）照相机快门　可分为机械快门、电子快门、程序快门。在机械快门中又分为镜间和镜后快门，焦平面快门。① 机械快门的开启是通过弹簧来控制遮光叶片的开关。焦平面快门位于成像焦平面前面，有左右移动和上下移动两种，用卷轴带动前后两个幕帘（有金属和布质两种幕帘）形成不同缝隙来控制曝光量。电子快门为机械快门上加电子延时器，由电磁铁控制快门。② 全电子快门的快门用线性电动马达控制，当电流通过套管线圈时产生磁动力，打开快门，达到规定时间后断电，快门关闭。③ 程序快门为光圈、速度按一定程序排列组合的电子快门，光圈叶片与快门叶片结为一体。叶片开孔小、光圈小、返回速度快、快门速度高。它可以根据景物明暗亮度的变化，配合相机规定的感光速度，通过测光装置自行调整光圈大小或快门速度。改变光圈大小者称为光圈预先式电子快门，自动改变快门速度者称为快门速度预先式电子快门，不同产品相机有不同预先方式。较先进相机兼有两种预先方式。

快门速度一般相机有 T 门，B 门，1s、1/2s、1/4s、1/8s、1/15s、1/30s、1/60s、1/125s、1/250s、1/500s、1/1000s、1/2000s。有些相机还有 10s、5s、2s 或 1/200s，1/300s，1/400s，1/1250s。

（2）取景和调焦装置　一般相机取景和调焦两种功能用手调动同步使用。简单的相机则单独使用一组透镜，称逆伽里略镜（望远镜倒装），多为固定拍摄距离在 1～1.5m 至无限远皆可。较精密对焦的相机如标准镜头焦距 50mm 者，可以近摄 0.3～0.5m 至无限远。测距装置一般为可移动的一组正负透镜，设在一个取景窗口后，另设一窗口，摄取同一取景景物，经反射镜反射目镜中，产生两个景物影像，焦距不符时，双影分离，焦距相符时，双影重合。其构造原理见图 9。

a. 单镜头反光取景对焦　利用摄影镜头将被摄景物用反射镜经五棱镜反射到取景对焦屏上，进行取景对焦，调焦完毕，撤动快门进行曝光同时将反光镜抬起，旋即落回原处。此类取景对焦装置视差小，比测距式精确。缺点是光线较暗时，人眼适应能力差易造成离焦，另外难以快速对焦，其原理见图 10。

b. 自动对焦　自动对焦相机至 1977 年首先问世，现在已有多种产品。其基本原理系应用微型化电子元件控制。测距光学系统同手动可移动测距器一样，使用可以

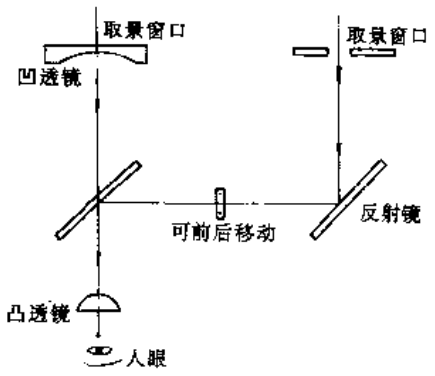


图9 手动测距式取景对焦装置示意图

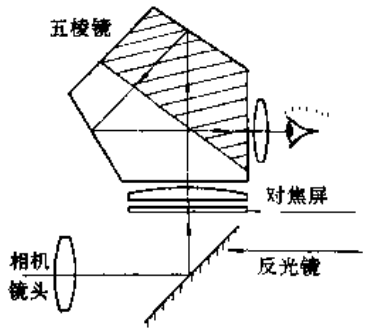


图10 照相机单镜头反光式取景对焦示意图

转动的反光镜。开始工作时，镜头先由卷片机构向前推至最近距离。当按下快门时，镜头受弹簧拉力向后移动，两个测光元件，通过对电讯号的处理，输出信号，反光镜被镜头凸轮拨动直至影像重合，使继电器卡住镜头，此时即为最佳对焦位置。对焦时间约在80ms内完成。

(3) 相对孔径和视场角 相对孔径 (J) 又称光圈，是决定镜头透光能力和分辨率的重要因素。以物镜的有效光孔直径 D 与物镜的焦距 f' 之比来表示，如 D 为25mm，f' 为50mm，则相对孔径为25∶50=1∶2。相对孔径的倒数 $\frac{1}{J}=F=\frac{f'}{D}$ 为光圈数，又称为光孔号码。如F4表示物镜的焦距为入射光孔直径 D 的4倍。较先进的相对孔径为1∶1.2～1∶1.4，一般多为1∶2，1∶1.8，1∶1.2者。长焦距镜头只有1∶5.6和1∶4左右。光孔号码的分级为1.4，2，2.8，4，5.6，8，11，16，个别有22者。相邻两档F数的比值均为 $\sqrt{2}$ 倍。像面照度与有效光孔面积成正比，与有效光孔直径的平方成正比例，F数变化一档，照度变化一倍。

照像镜头在焦平面上产生清晰影像的范围称为视场。视场边缘与镜头后节点所形成的夹角，称为视场角，它与镜头焦距大小成反比，焦距越长视场角越小。焦距越短视场角越大。如焦距为28mm时视场角为75°，50mm时46°，55mm时42°，85mm时28°，135mm时18°，200mm时12°，400mm时6°，500mm时4°。

(4) 焦深和景深 被摄物体不同部位有远有近，在成像聚焦时会有位置前后的区别，在胶片平面前后有一个成像清晰范围，此间的距离称为焦深。相应在被摄体两个景物之间存在的成像清晰范围称为景深。影响景深的因素很多，如相对孔径越大，获得景深越小。如50mm焦距镜头在拍摄5m处的景物时，使用F4光圈数其景深从3.57m至8.33m；改用F8光圈数时景深范围从2.78m至25m，比F4增加4倍多。利用景深差别，改用 F 值，可以突出被摄体，改善背景杂乱之弊端。镜头焦距对景深也有影响，焦距分别为 $f'=100$mm，与 $f'=50$mm 的照相机使用相同光圈F4拍摄6m处的景物时，前者景深为4.84m至7.89m，后者为4.05m至11.5m。被摄景物的距离远近对景深也有影响，焦距为50mm，使用F4光圈拍摄景物，景物距离为8m时景深为从4.87m至22.22m，景物距离为4m时景深仅为3.03m至5.88m，故拍摄大场面或有空间深度的景物时，如有可能尽量从较远处拍摄以获得较大的景深。相机的景深范围在调焦转动环和光圈转动环之间，刻有不同光圈 F 值的景深范围刻度。

5.1.2. 照相机的种类

常规照相机种类繁多，按取景方式主要可分为以下几类：(1) 测距取景式，又分为可更换及不可更换(固定)镜头类；(2) 反光取景式，可更换单镜头；(3) 镜后直观取景类；(4) 快速装卸片盒类等。一些常用的相机见图11，a. 126型片盒相机，属快速装卸片盒类，自动测光，自决光圈，固定快门速度，固定拍摄距离1.5m～无限远。此类相机目前已发展为傻瓜相机，构造多种多样，使用常规135 (35mm) 胶卷，自动测光、自动变速，自动卷片，为摄影爱好者普遍应用，新型产品还有自动变焦功能。b. 测距取景式照相机，采用35mm胶片，固定镜头。c. 著名德国莱卡照相机，测距取景式可更换镜头，采用35mm胶片。d. 使用120型卷片，单镜取景 (上方)，单镜摄影 (下方) 相机。e. 110型照相机属快速装卸卡盒式。f. 一步成像SX-70型相机。g. 120型卷片照相机，单镜反光取景，可更换各类焦距镜头。机身后部为可装卸片盒，内装胶片可更换画面尺寸。有备用片盒，可快速装卸。h. 单镜反光取景，可更换各类焦距镜头，使用35mm胶片照相机。i. 镜后直观取景式，专业摄影及艺术沙龙摄影用大型照相机。使用120卷片或4in，8in，10in (1in=25.4mm) 散页片，装入片盒使用。k 与 i 相同，为便携式，新闻采访、旅行摄影用。

其他如拍摄会议代表团体像的转动型相机，以及间谍工作使用的超小型相机，则属于特殊产品。

按相机体积和画面尺寸还可将照相机分为小型、中型、大型和立体照相机。

(1) 小型照相机 使用35mm胶片的单镜反光照相机或小于此种画面尺寸的各类照相机。构造繁简不一，取

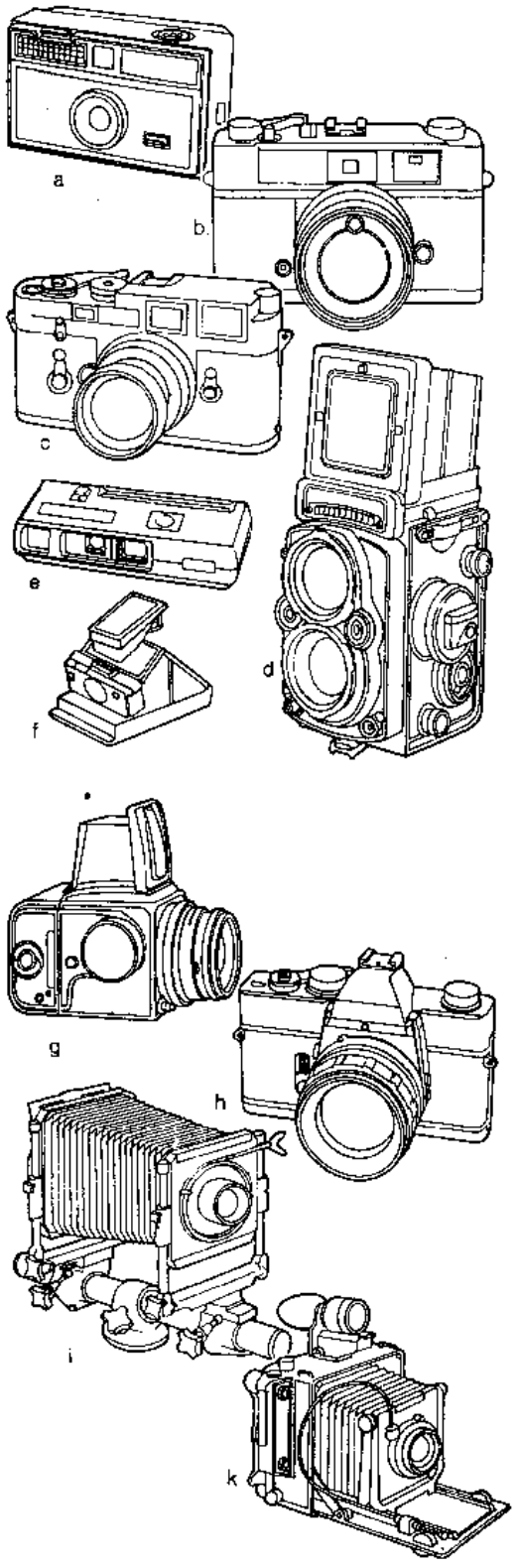


图 11　各类照相机外形图

景方法用手动测距调焦及自动调焦，有自动测光，自动决定曝光速度和光圈大小的电子装置，也有手动者。快门速度最高者已达 1/8000s。闪光灯闪光与快门同步速度达到 1/250s，普通均在 1/60～1/125s 之间。自动马达卷片相机，可以每秒钟拍摄 5 幅画面。

(2) 中型照相机　通常指画面尺寸为 6cm×6cm、6cm×7cm、6cm×8cm，6cm×9cm，使用卷片或散页片的相机。适合专业人员使用，用于商业广告制版或高倍放大照片时使用。使用散页片或卷片，有多个专用片盒后背，随时可快速装卸。亦有电动卷片及自动测光、自动对焦装置，有单镜头反光式，或双镜头取景与摄影镜头分列式，天体及卫星摄影常使用此型相机。

(3) 大型照相机　多用于人像艺术摄影沙龙，拍摄婚纱人像或集体合影等特殊需要场合。画面尺寸为：10.2cm×12.7cm，20.3cm×25.4cm，相机多为固定式，用机架支撑在移动车上，以便移动，镜筒多为伸缩型皮腔。此类相机称为“技艺”照相机。多用于制备高放大倍率照片。

(4) 立体照相机　用两个同焦距镜头以相差 12°～14°，相同曝光量同时拍摄两个画面，在与拍摄角度相同的立体镜（双同焦距放大镜）下可观察到立体影像。用于制作大型广告片，它有 7 个镜头，焦距一致性误差<1%，光轴平行误差<2 (′)。有三个取景器（左，中，右）拍摄景物。用特制的棱柱体版覆于制成的彩色相片之上，可观察到立体彩色图像。

(5) 360°及 180°旋转全景照相机 (rotary camera)　使用 70mm 胶片或 120 型卷片，镜头可以进行 180°或 360°旋转扫描摄影，获得画面为 70mm（宽），475mm（长）。可获得全方位，环绕全周或半周景物影像。

5.2.　镜　头

镜头系照相机重要组件，它的质量优劣，对成像质量有很大影响，感光材料的分辨率和镜头的分辨率是构成图像质量重要指标。

为减少镜头表面反射和散射，增强各波长段光的透过能力，在真空条件下将镜头玻璃表面镀敷氟化镁，可使反射率低于 0.1%，如果进行多层镀膜，不仅增加透光率，还改善各种光波的透过能力，改善色调。用氟化钙及石英制造的镜头能透过短波 256nm 以下紫外线，用于紫外线摄影。

(1) 标准镜头 (standard lens)　焦距为 50～55mm 的镜头称为标准镜头，此焦距镜头成像质量好，分辨率最高，各种像差小，取景角度与人眼视角接近，约为 65°。标准镜头焦距 f 为 5.6～8 时，镜头中心分辨率为 48 线对/mm，四周分辨率为 36 线对/mm。

(2) 广角镜头　拍摄宽广场面景物或近距拍摄不能容纳景物时，用广角镜头调整取景角度。一般焦距为 28～35mm，焦距为 16～17mm 为超广角镜头，其取景视角达 104°，拍摄景物像已变形扭曲。

比超广角镜头取景角度更广的镜头称为鱼眼镜头，焦距为 4mm 左右，拍摄角度 180°。多用于水库检测，油田全景摄影。获得扭曲变形但完整而覆盖面广的影像。

(3) 远摄镜头 又名望远镜头，为拍摄远处景物而设计的镜头，其原理如同普通望远镜，焦距越长，望远距离越远，视角就越小，常用焦距为90～210mm，最长可达1000mm，配以变焦镜头可适合更多的拍摄场合。

(4) 近摄镜头 用于近距离拍摄文件或实物的镜头，镜片直径小，位于镜筒深处，镜筒四周有层层细密螺纹，防止反光并吸收杂光，保证翻摄质量。焦距有50mm，100mm者，后者适于室内布光和改进透视，尤利于拍摄小型物体。近摄镜头可以直接用来进行放大照相(1∶2)。最近拍摄距离只有0.234m。

(5) 非球面镜头 此种镜头采用计算机控制研磨光学玻璃，消除凸透镜的球面差，使镜头边缘眩光减少，消除不同色光因折射率不同生成的边缘光廓，及红、绿、蓝光产生影像的位移，提高清晰度，减少透镜组合的片数，增加透光率，尤利于夜间摄影。

(6) 变焦镜头 一个镜头可以调变多种焦距，便于携带和应用。先进的变焦镜头可从28mm（广角）至200mm（望远）之间任意变换焦距。满足各种摄影场合需要，其长度仅有81.5mm，重量430g，有自动调焦和手动调焦等产品。变焦范围有20～40mm，24～70mm，28～70mm，35～90mm，35～105mm，70～300mm，90～300mm，60～300mm等规格。

基本参考文献

1. 中国大百科全书总编辑委员会、电影编辑委员会，《中国大百科全书·电影》，中国大百科全书出版社，北京，1991年。
2. 梅森著，何永庆等译，《摄影加工化学》，中国电影出版社，北京，1982年。
3. 格兰特·海斯特著，邓林林等译，《现代摄影加工》，中国电影出版社，北京，1996年。
4. 米斯编著，刘海生等译，《摄影学理论》，第五分册，中国电影出版社，北京，1962年。
5. Glafkides, P., "Photographic Chemistry", Foutain Press, London, 1960.
6. Duffin, G. F., "Photographic Emulsion Chemistry", The Focal Press, London, New York, 1966.
7. Jacobson, R. E., Ray, S. F., Axford, N. R., "The Manual of Photography", Focal Press, London, Boston, 1981.
8. 中国感光研究会编，《感光过程理论基础》，化学工业部沈阳化工研究院，沈阳，1983年。
9. 贺惨桂等，《摄影手册》，中国摄影出版社，北京，1986年。

sheying 2. heibai sheying

摄 影 2. 黑白摄影 Photography 2. Black-white Photography

于松嘉 公安部第二研究所

1. 卤化银感光材料 …… 79
1.1. 发展史和现状 …… 79
1.2. 原材料 …… 80
1.2.1. 明胶 …… 81
1.2.2. 硝酸银 …… 81
1.2.3. 可溶性卤化物 …… 81
1.2.4. 片基 …… 81
1.2.5. 助剂 …… 82
1.3. 制造工艺 …… 83
1.3.1. 乳化 …… 83
1.3.2. 物理成熟 …… 83
1.3.3. 化学成熟 …… 83
1.3.4. 光谱增感 …… 83
1.3.5. 乳剂涂布 …… 83
1.4. 化学增感 …… 84
1.4.1. 增强潜影的增感 …… 84
1.4.2. 促进显影的增感 …… 84
1.4.3. 其他增感 …… 85
1.5. 光谱增感原理 …… 85
1.5.1. 光谱增感理论 …… 85
1.5.2. 超增感光谱增感 …… 86
1.5.3. 减感作用 …… 86
1.6. 主要品种 …… 86
2. 非银盐感光材料 …… 88
2.1. 发展史和现状 …… 88
2.2. 重铬酸盐明胶感光材料 …… 88
2.3. 重氮盐感光材料 …… 88
2.3.1. 原理 …… 88
2.3.2. 重氮盐微泡胶片 …… 89
2.3.3. 重氮盐感光胶片 …… 89
2.3.4. 金属影像重氮片 …… 89
2.4. 光聚合树脂感光材料 …… 89
2.5. 其他非银盐感光材料 …… 89
3. 实用摄影 …… 90
3.1. 空中摄影 …… 90
3.2. 热成像摄影 …… 91
3.3. 遥感摄影 …… 91
3.4. X射线摄影 …… 91
3.5. CT摄影 …… 91
3.6. 缩微摄影 …… 91
3.7. 高速摄影 …… 91
3.8. 水下摄影 …… 92
3.9. 全息摄影 …… 92
3.10. 特种摄影 …… 92
参考文献 …… 92
基本参考文献 …… 92

1. 卤化银感光材料

卤化银感光材料是以卤化银（包括氯化银、溴化银、碘化银）为光敏物质，将它们的微晶体分散于明胶介质中形成感光乳剂，并将其涂布于支持体上而制成。支持体是透明片基的称胶片，支持体是纸基的称相纸。

卤化银感光材料在感光度和成像质量方面与其他感光材料或成像体系相比，占有绝对优势。

1.1. 发展史和现状

自从1880年美国首先生产出黑白卤化银干版，一个多世纪以来，卤化银感光材料的感光度迅速提高，1880年美国伊斯曼公司(Eastman Company)生产第一批商业化的黑白卤化银干版，感光速度相当于ISO 12，到20世纪初，感光度已达到ISO 20，20世纪20年代达到ISO 50，20世纪40年代达到ISO 100，50年代达到ISO 200～400，60年代高速黑白片Recording 2485，感光度达到ISO 3000

~6000。美国波拉公司（Polaroid Company）生产的一次成像胶片 Polaroid 612 pack film 感光度高达 ISO 20000，用于示波器图形，但不适合连续影调的人像拍摄使用。60年代中叶，柯达公司生产的皇牌 X 高速胶片（Kodak Royal-X），感光度为 ISO 1250，可用于拍摄人像，但分辨率较低，为40线对/mm。同时期伊尔福公司（Ilford Company）生产的黑白高速片 HP5，感光度 ISO 400，经显影增感可达到 ISO 800~1600，其颗粒性无显著增加，分辨率为65线对/mm。

中国乐凯公司于80年代，研制 HD6 ISO 400高感光度黑白胶片，除清晰度略逊于伊尔福胶片之外，其他性能均已达标。80年代初伊尔福公司、阿克发和吉伐公司同时推出染料型黑白高速片 Ilford XP_1 和 AGFAPANVI-ROXL 两种牌号。此种胶片系利用高速卤化银感光乳剂感光，混合青、品红、黄色成色剂于一体，以 C-41通用的彩色负片洗印加工工艺加工（见摄影 3.彩色摄影），得出黑褐色染料影像，影像里不含金属银，它的光扩散系数小，颗粒性不显著，分辨率高达80线对/mm，影调层次广，曝光宽容度大，与银影形成影像相反，愈是曝光过度，颗粒愈细，可按 ISO 100~1600感光度摄影曝光，在曝光不足之处亦有相当的阶调再现。20世纪80年代，柯达公司采用平板状卤化银颗粒（T 颗粒，见摄影 3.彩色摄影）制成 Tmax 系列高、中、低速黑白胶片，分别有 ISO 50，ISO 100，ISO 400和 Tmax P ISO 3200，不仅感光度空前提高，而且分辨率、清晰度、颗粒性等方面都有较大程度改善。

卤化银感光材料感光波长范围也在不断扩展，除感受从蓝到红色的可见光外，在感蓝和感极红方面均有提高，感受紫外光和 X 射线也有较大进步，从而进一步拓宽了应用领域如水下摄影、航空摄影、遥感摄影等。医学界利用 X 射线诊断疾病和 CT 断层扫描；全息摄影制作防伪商标、彩虹装饰品、无损伤物体检验等；红外和紫外线摄影，保安部门用作辨别真伪、获取证据；印刷部门广为应用的照相制版，文物档案部门，历史文物和现存档案的复制、缩微保存；以及显微摄影、高速摄影等等。

卤化银感光材料信息容量大，已达10^8bit/cm²。高速胶片的信息容量为每 cm²数百万比特（bits）。高分辨率干版可达到每 cm²数亿比特，存储的信息相当于一台普通计算机。同磁性材料相比，黑白两极记录缩微胶片信息容量是它的60倍，连续影调记录是它的300倍。

卤化银感光胶片成本低廉，按每百万比特所需材料成本计算，磁带是它的500~1000倍，光盘是6~15倍。如把使用设备计算在内则磁带是它的30~400倍，光盘是40~50倍。

卤化银感光材料分辨率高，在当代兴起的电子成像体系中，如静视频照相机，40万像素（pixels）分辨率，只相当于感光度 ISO 100的彩色胶片分辨率的1/5左右。

卤化银感光材料曝光后，都要经过显影、定影等冲洗过程才能获得影像，为了免去化学洗印的加工过程，减少对环境的污染，近年来发展了一系列新技术。

一次成像黑白胶片又称瞬间成像胶片、银盐扩散转移法胶片，它可以“即影即有”，无后期加工的繁琐工序，但宽容度小，颗粒粗，不能重复印制像片。

光敏热显影干银感光材料有较快发展，因不需液体显影和定影，曝光后只需加热处理，130℃加热10s，简单方便，成本低廉，无污染。1960年美国3M 公司首先生产以后，其他公司也相继推出产品，已由黑白材料发展到彩色材料，并由干银纸发展成干银胶片。从1965年到1985年，感光度也逐步提高，从 ISO 0.1增至 ISO 100，灰雾从0.22降到0.06，保存期从6个月延长到两年半，分辨率干银纸为150线对/mm，干银胶片为300线对/mm。产品种类增加很多，有专感紫外光的明室片，记录红外信息的红外片，氦氖激光发生器用的传真片，阴极射线管、超声波、心电图用的医用片，油田挖掘记录、工业无损探伤检验用胶片，X 射线用胶片，增感屏用 Inpex Ⅱ 型片等。胶片密度可达3.5以上，相纸可达1.6以上。光谱感受范围从红外、可见光到紫外光。目前正研制拍摄人像的多阶调黑白及彩色片。

1.2. 原材料

卤化银感光材料中的光敏主体主要由氯化银、溴化银及碘化银与悬浮介质明胶（或取代明胶的高聚物）构成。其中使用最普遍的是溴化银、氯化银和碘化银。氯化银多用于低感照相乳剂，而碘化银则多用于高感照相乳剂。

卤化银乳剂制造过程是先将水溶性卤化物如溴化钾、氯化钠等溶于水中，再加入适量水和固体明胶，使其吸水膨胀，卤化物含量保持7%以上（因片种而异）。再用水配制成适用的硝酸银水溶液（浓度因片种而异），在一定温度和搅拌速度下将两种溶液混合，此过程称为乳化，卤化银在胶体溶液中呈悬浮状态。为提高感光能力，需扩大卤化银晶体尺寸，在一定温度条件下保持一定时间，细小的卤化银颗粒被吸附在较大颗粒之上。此过程称为“物理成熟”或“第一次成熟”。将其冷却成为胶冻状，切成细条，用水清洗，除去乳化时的副产物如 KNO_3、$NaNO_3$等。再次加热熔化，加入化学增感剂如丙烯基硫脲等，于一定温度条件下保持一定时间，此过程称为“化学成熟”或“第二次成熟”。此时感光度已获得较大提高。为使乳剂能感受长波光，如绿、红、红外线等（卤化银只感受蓝紫光），还需进行光谱增感，加入光谱增感染料。另外还需加入防腐剂、除泡剂、稳定剂（防止灰雾及感光度下降）、防粘连剂、防静电剂等，用涂布机将制成的乳剂涂布在片基上，经干燥、整理后，切割包装。

制备正性感光材料乳剂除合成条件不同之外，不进

行化学成熟和光谱增感，乳剂涂布在纸基上。

1.2.1. 明　胶

卤化银感光材料中，明胶作为光敏主体——卤化银晶体的分散介质是从牛皮、牛骨中提取出来的。牛皮、牛骨经石灰浸渍处理，除去油脂和钙等杂质，洗涤后用热水萃取出来的生胶质（见明胶）。

明胶在30℃以上可溶于水，常温下凝结为胶冻体，干燥脱水后变为透明微黄色固体，再次遇水后吸水膨胀，如果有坚膜剂和变性剂存在，在40～50℃仍不熔化，此种性质为感光材料的洗印加工和贮存提供了有利的条件。从牛皮、牛骨中生产的明胶，含有增感物质丙烯基硫脲，可以提高感光度。科学技术的发展对感光材料提出更高的要求，明胶固有的化学和物理特性如耐机械磨损程度、韧性、粘度、吸水膨胀率、耐高温、快速干燥等已不能满足需要。为减去人工难以控制的天然增感物质，多用牛骨制成惰性明胶。但明胶熔点低，抗擦伤性能差，易生霉菌，不易保存等。新的感光材料要求提高影像清晰度和感光度以及适应高温快速洗印加工等方面，天然明胶在性能上不能适应。70年代以后，便研究对明胶进行化学变性处理，酰化或接枝反应，加入丙烯酸酯、聚乙烯吡咯烷酮接枝共聚，改善了明胶的抗高温、耐磨损等性能。为增加明胶粘度，研究出增粘剂如纤维素硫酸盐、聚苯乙烯磺酸盐等。用苯二甲酸酐与明胶的氨基发生酰化反应或与羟基发生酯化反应的改性可以使明胶增加弹性，减少断裂和吸水膨胀率等[1]。

1.2.2. 硝 酸 银

感光材料使用的硝酸银要求纯度较高，有减感作用的离子如Cu^{2+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Bi^{3+}、Mn^{2+}、Mg^{2+}等含量要低于1mg/kg。在使用之前要蒸除残存的硝酸，浓缩除去浮积物，重结晶时，控制合理的稀释倍数、必要的静放时间并在适当搅拌条件下生成小片结晶，因大片易吸收杂质。制备高感光度乳剂，硝酸银的纯度至为重要。

1.2.3. 可溶性卤化物

感光乳剂中光敏主体最常用的是溴化银，或溴氯化银、溴碘化银混合晶体。负性材料要求感光度高，使用含5%以下碘化银的溴碘化银，不仅可以提高感光度，而且吸收光谱也向长波方向扩展。制备正性材料多使用氯溴化银或单纯的溴化银，因氯化银生长的颗粒小而分散有利于增加反差，又因其在水中的溶度积大于其他卤化银，易于显影，故近代的高温快速洗印加工相纸包括彩色相纸多用单纯氯化银乳剂。

与硝酸银生成以上卤化银乳剂的可溶性卤化物，常用溴化钾、氯化钠、碘化钾，要求质量纯净，具有减感作用的金属离子和其他杂质不得超标。

1.2.4. 片　基

早期使用的硝酸纤维素片基，又名赛璐珞，用硝酸硝化短纤维棉花，制成硝化棉，溶于5倍于其重量的37.5%乙醇和62.5%乙醚溶液中，加15%樟脑作增塑剂，流涎涂布而成。于1889年由美国柯达公司生产。它透明度极好，弹性高，有韧性，卷曲性能好，但极易燃烧，现已停止生产。

自1950年以后改用不易燃烧的醋酸片基（三醋酸纤维酯），称为“安全片基”，一直沿用至今。

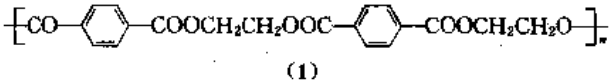
纤维素分子结构中的每个葡萄糖单元有3个羟基可与醋酸反应，如果生成三醋酸酯则每个葡萄糖单元中含有44.8%的乙酰基。完全酰化并不适合作片基使用。作片基使用的三醋酸纤维素酯含43%的乙酰基。制作片基时要加入增塑剂，增加其韧性，防止脆裂。增塑剂为邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸酯、磷酸间三甲苯酯等。以20%的含量与三醋酸纤维素酯混合。此种片基透明度好，与明胶制成的感光乳剂粘附性好，因成本低，为目前应用最多的片基材料。但它也存在缺陷，如透明度较差，低温条件下变脆，强度差，易撕断，吸水性强，年久分解析出醋酸，产生“醋酸综合症”使银影或染料影像变黄褪色，为影像保存中的公害之一。

70年代以后涤纶片基得到发展，它的韧性非常强，不易撕裂和折断，几何尺寸稳定，尤其适合航空测量、印刷制版界使用。缺点是透明度差，表面不易粘着乳剂，需经电火花处理或涂以氯代烃和有机酸共聚物，如二氯乙烯-衣康酸、偏二氯乙烯-乙基丙烯酸酯等。

为了克服醋酸纤维素片基的有害性能，研究生产了乙酰丙酸酯和乙酰丁酸酯片基，它们吸水性低，几何尺寸变化小，“醋酸综合症”大为减少。聚对苯二甲酸酯片基，其化学性质与涤纶纤维相同，强度很大，吸水性极低，为目前先进的产品。

另外还有聚酯片基和聚苯乙烯片基。

聚酯片基的化学成分为聚对苯二甲酸乙二醇酯(1)，经双轴定向拉伸制成薄膜。特点是熔点高，不易燃烧，热稳定性好，弹性和强度大，吸湿性低，收缩率小，平整，化学性质稳定。因其强度高可制成仅70μm的极薄片基。抗拉力，不易撕裂。缺点为透明度较差，不易粘附明胶，易生静电。



(1)

聚苯乙烯片基的特点是化学性质稳定，不易燃烧，吸湿性小，具有稳定的几何尺寸。但性脆，易断裂，不适合作卷片，只适合作厚度较大的散页片片基用。而且不易附着明胶。与聚苯乙烯片基类似的还有甲基丙烯酸甲酯片基。

纸基用作照相纸片基，以用阔叶树木作原料制成纸浆质量较佳，表1列出一些相纸纸基的原料和特性。为避免抄纸后疏松多孔，打浆过程中要“切短”和“分丝”。要求减少吸水膨胀度，经显影、定影、水洗、干燥过程不产生卷曲现象，减少干燥时间，获得平整的照片。照相纸用纸基需用明胶水溶液和硫酸钡（0.2～1.0μm）混合制成的悬浮液涂在纸面上，此过程称为打底层。为增加白度加入荧光增白剂。为适应高温快速洗印加工工艺，纸基双面涂塑，一般使用聚乙烯、聚丙烯等。

表1 相纸纸基原料及特性

厂 家	纸浆原料	特 性
美国柯达公司	70%杨木，30%红松	耐机械强度中等，纤维未破坏
日本富士公司	100%杨木	耐机械强度中等，纤维未破坏
中国福达公司	100%红松	耐机械强度大，纤维破坏明显
中国公元公司	100%鱼鳞松	耐机械强度大，纤维破坏很大

1.2.5. 助 剂

（1）稳定剂 为保持感光材料在一定年限内照相指标稳定而加入的助剂。加入稳定剂能减少灰雾核，阻止银离子迁移，取代增感络合物，以及防止摄影后潜影衰退，如氧氮茂草酸盐环四烷衍生物，聚（*N*-乙烯基己内酰胺）与5-硝基苯并三唑合用，2-(2-四氢硫茂基)-3-羟基-5,5-二甲基-2-环乙烯-1-酮，2,4-二羟基-1,3*a*,7-三氮茚等。对保存性发挥功能的试剂有5-甲基-7-羟基-1,3,4-三氮吲哚嗪（母环为indolizine），它吸附在卤化银表面活性中心上，抑止杂质的催化作用。

（2）防灰雾剂 为防止显影加工过程中产生灰雾，加入防灰雾剂如溴代苯二甲酰亚胺等；为能适应近代高温快速洗印工艺，加入*N*,*N*′-对环己基对甲基异脲衍生物。

（3）坚膜剂 为防止乳剂层在显影过程中变软熔化而加入。卤化银感光材料进入高温快速洗印加工时代，早期使用的坚膜剂，如甲醛、乙烯磺酰类化合物、氯丙啶、碳化二亚胺、异噁唑类化合物等已不适用。新型坚膜剂常用2-乙氧基-*N*-喹啉羧酸乙酯、3-氯-2-苯氧基顺丁烯二醛酸、1,3-双(乙烯磺酸)-2-丙醇、2,4-二氯-6-羟基均三嗪钠盐以及烯基砜类化合物等。

（4）毛面剂 为防止胶片粘连而加入。常用的毛面剂如甲基丙烯酸和多元醇的酯类，聚苯乙烯磺酸铵（分子量在20000～200000之间），有机氟化合物等。常用的有机氟化合物有：

$$CF_3(CF_2)_6COO-(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}OH)_4(CH_2CH_2O)_{20}H,$$

$$H\text{-}(CF_2)_8O-P(=O)(ONa)_2$$ 等，每100g酸性法制的明胶中加入0.1～10g。

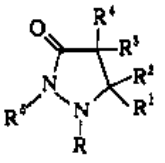
（5）表面活性剂 制备卤化银乳剂时，在乳化等过程中，为使难溶于水的补加剂分散均匀，加入表面活性剂，它能减少液体的表面张力。进行多层涂布时，在已干燥的乳剂层上再行涂布时，会因疏水作用发生水泡，造成涂层不均匀。适合感光乳剂使用的表面活性剂如含氟的磺基琥珀酸酯、聚氧乙烯非离子型表面活性剂、聚氧乙烯烷基苯基醚等。较先进的内铵盐两性表面活性剂，除湿润性能好之外，还抗硬水、抗静电、杀灭细菌[2]。

在加入表面活性剂后，混合搅拌时产生大量气泡，通常加入润湿剂如戊醇、甘油月桂酸酯等加以消除。

（6）防静电剂 卤化银感光材料之间或它与使用媒介物接触摩擦，产生静电荷，使感光材料感光，产生黑点或羽毛、树枝状影痕，称为“静电斑”。在乳剂涂布过程中，静电会影响片基和乳剂间的亲和力及粘牢度，造成涂层厚度不均匀，胶片产生卷曲等弊病。一般在片基背面涂布防静电层，如苯乙烯磺酸钠与马来酸共聚物、丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸四元共聚物；或用二异丁烯和马来酸酐，减少摩擦系数。苯乙烯-顺丁烯二酸钠和二醋酸纤维素酯组成的涂层有良好防静电效果[3]。

（7）防腐杀菌剂 明胶系动物皮骨中的生胶质，易滋生细菌。需在乳剂中加入麝香草酚、苯酚、氯代间甲酚等。在所加入的防腐杀菌剂中，在苯环上不得有过多氯原子，否则使增感染料从晶体颗粒上解吸，对卤化银产生减感作用[4]。

（8）干燥增速剂 为增加已涂布乳剂的干燥速度，加入干燥增速剂。一般采用通式为（2）的化合物。



（2）

其中R为芳基，R^1～R^4为H、烷基、芳基，R^5为H、乙酰基。

（9）阻光染料 又称增锐度染料，提高感光乳剂的清晰度，避免摄影曝光时产生光的散射作用。因光的散射作用蓝光光谱区大于红光光谱区，故使用吸收蓝光的黄色染料酒石黄等。

（10）防光晕染料 为获得最高的分辨率并防止摄影投射光穿过片基反射回来，使感光材料产生“光晕”而加入防光晕染料。早期在片基的背面，涂布黑色或绿色染料、树脂或炭黑与羧甲基纤维素的涂层，它能在洗印加工的碱性前浴过程中或在显影液中溶去。后来黑白感光材料的防光晕染料改为加入片基层中的灰色染料，避免预

处理的烦琐并保持显影液的清洁。有时也用二苯甲烷染料的明胶涂层如结晶紫、酸性品红等。

(11) 化学物质保护层　感光材料在包装、使用、洗印加工过程中，如无保护层加以保护，画面将会有划痕、斑痕，影响印放照片的质量。一般在感光材料的最外层涂以无色透明的耐磨擦涂层，常用的有聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、丙烯酰胺和马来酸共聚物、丙烯酰胺和丙烯酸共聚物等。

1.3. 制造工艺

卤化银感光材料的制造工艺一般包括乳化、成熟、增感和乳剂涂布等步骤。

明胶和卤化物的水溶液与硝酸银水溶液混合后，发生复分解反应生成乳白色的卤化银悬浮体，称为乳剂。它有别于固相或油相物质在水中形成的悬浊液。

(1) 中性法卤化银乳剂　中性的明胶卤化物水溶液与中性硝酸银水溶液混合生成的卤化银乳剂，称中性法乳剂。一般用作制备低感光度、微粒的感光材料。

(2) 碱性法卤化银乳剂　明胶卤化物的水溶液呈中性，而硝酸银水溶液加氨水制成银氨络合物，水溶液呈碱性，合成的乳剂称为碱性法乳剂。多用作制备较高感光度的感光材料，生成的卤化银颗粒为较完整的立方晶形，降低溴离子吸附率，有利于提高感光度。

1.3.1. 乳　化

制备卤化银晶体及控制晶体颗粒直径大小和分散程度。将含有卤化物的明胶水溶液注入硝酸银水溶液中称为逆乳化，将硝酸银水溶液注入明胶卤化物水溶液中称正乳化。采用逆乳化或快速正乳化，生成的卤化银晶核多，颗粒较小而分散，如采用正乳化法，慢速进行，得到较少的卤化银晶核，颗粒较大。颗粒的大小还和明胶与硝酸银浓度有关，两者浓度大，生成较细颗粒，反之则生成较大颗粒。先进的乳化方法为平衡双注法，将卤化物水溶液和硝酸银水溶液同时注入明胶水溶液里，控制乳化介质中 pAg、pBr 值在特定水平，制出形状均匀的卤化银晶体的单分散乳剂，不仅提高感光度，还能改善颗粒性，抑制灰雾的生成。

1.3.2. 物理成熟

乳化后得到乳剂，为增大卤化银的颗粒和均匀性，提高感光度，并且有利于光谱增感和化学增感，使乳剂在一定温度条件下保持一定时间，此过程称为物理成熟。因它有较大的界表面，物理成熟使小颗粒逐渐溶解而较大颗粒则长大。物理成熟又名第一次成熟。

物理成熟后的乳剂冷凝成胶冻状，切成细条，用水洗涤清除硝酸钾或硝酸钠以及过量的卤化物，以防涂布在片基上干燥后析出。除水洗法之外，还有絮凝法和盐析法。絮凝法是在乳剂中加入乙醇，产生凝聚固体，使盐类杂质存在水中而弃除。絮凝法的优点为能减少含银量损失，减少水、电、冷气消耗，有利于环境保护，缩短生产周期，便于连续作业。盐析法是在熔化的乳剂中加入大量硫酸铵，并加入萘二磺酸或苯乙烯顺丁烯二酸酐，分子中的磺酸基或羧基与明胶中的氨基形成盐类析出，使明胶包围的乳剂沉淀分离。有些情况不进行水洗除杂，将乳剂涂布在纸基上，副产物杂质为纸纤维吸收。

1.3.3. 化学成熟

为提高感光材料的感光度，经物理成熟的乳剂必须经过化学增感以提高感光度，此过程称为化学成熟，又称第二次成熟或后成熟。将乳剂重新熔化，加入化学增感物质如连四硫酸钠、氯亚金酸钾、甲脒亚磺酸等，在一定温度条件下保持数十分钟或数小时。此过程是决定感光材料感光度的关键。

1.3.4. 光谱增感

经化学增感的卤化银乳剂，虽感光度得到提高，但能感受的光谱范围很窄，感色性是色盲的，很少感受红、绿色光。光谱增感使其能感受全部可见光成为全色性或感受特殊的波长范围如紫外光、红外光等。将适用的增感不同波长的菁染料配成1/1000（重量比）或更稀的甲醇溶液，在化学成熟以后加入乳剂中，每 mol 银加入约0.05～0.5mmol 增感染料，或者增感染料为卤化银质量的 $^{1}/_{20000}$～$^{1}/_{2000}$。光谱增感剂的用量比化学增感物质用量大。卤化银乳剂每摩尔有4×10^{14}个卤化银颗粒，每颗粒子上有10^{5}～10^{6}个染料分子。它以吸附形式附着于卤化银颗粒表面上。

1.3.5. 乳剂涂布

(1) 浸涂法　片基或纸基置于转轴上，与乳剂槽中乳剂接触，机械传动片基轴，拖卷使乳剂附于片基之上。其涂布厚度取决于乳剂粘度、温度、机械拖卷速度，粘度大，传动速度快，涂布厚度大。

金属刮刀或压缩气刀法利用金属银刮刀或压缩空气吹拂控制乳剂层涂布厚度，较浸涂法涂布均匀，尤适用于粘度大的乳剂，容易控制乳剂厚度。

(2) 挤压涂布法　最先进的定量涂布法，控制涂层厚度是利用能计量体积的气泵挤压气嘴将定量乳剂涂在定量面积的片基上。涂层均匀，平整，能保证感光材料物理和化学性能恒定。此外还有坡流挤压法、落帘法等。

感光乳剂涂布完毕后，随着机械转动至冷风吹拂器，冷却乳剂成胶冻体，在一定温度并有电热流动吹风的暗室中保持一定时间，用氯化锂除湿。干燥后进行切片，打齿孔，检查整理后进行包装[5]。

1.4. 化学增感

化学增感系在卤化银乳剂中加入特定化学物质，使卤化银晶体产生更多的感光中心，或在晶体表面产生银原子簇，或者增加间隙银离子，以及浓集潜影，从而达到提高感光度的目的。各种物质增感机理很复杂，也不完全相同，大致可分为增强潜影和促进显影两类。

1.4.1. 增强潜影的增感

(1) 铱化合物增感　四价铱盐 K_2IrCl_6 或者 $(NH_4)_2IrCl_6$ 加入乳剂后生成 Ag_2IrCl_6，吸附在卤化银颗粒表面或晶格中，曝光时捕获正空穴，由于自身正电荷增加，更易释放间隙银离子，形成潜影，提高潜影生成效率。诸多彩色和黑白高速片都利用铱增感，是比较先进的增感方法[6]。

(2) 硫增感　牛皮制成的明胶中含有丙烯基硫脲等含硫物质，在卤化银乳剂进行化学成熟时，生成硫化银增感中心，从而使感光效率提高，感光度增加。反应如下：

$$Ag^+ + Ag{-}SC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + OH^- \longrightarrow Ag_2S + NH_2CONH_2$$

其他一些含硫物质如连四硫酸钠 $Na_2S_4O_6$，与卤化银晶体表面的银离子反应生成络合离子，然后被吸附于晶体表面，络合物按下式分解，生成增感物质硫化银：

$$Ag^+ + [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 6OH^- \longrightarrow Ag_2S + 3H_2SO_4$$

前苏联契比索夫认为，硫增感物质是金属银，硫化银是促进生成金属银的物质。

(3) 金增感　氯化金与硫氰酸盐反应生成硫氰亚金酸钾，与硫增感合用，增感效果较显著。但增感机理尚未确定。稳定的金盐络合物无增感作用。以 *N*-甲基苯并噻唑-2-硫酮作溶剂制成金络合物，适当浓度的游离金离子可促进增感作用。但增感物质不能确定为 Au_2S。金和硫增感虽为经典的增感方法，但目前在增感卤化银晶体为 0.475μm 以下的细小颗粒时有效，对于0.5～2.0μm 的大颗粒增感效率尚低[7]。铂盐具有与金盐相似的增感作用。

(4) 还原增感　还原性物质如氯化亚锡、硫代氨基甲酸盐、甲脒亚磺酸等，在卤化银晶体表面上将 Ag^+ 还原成 Ag，形成被明胶分子包围的银原子簇，它异于曝光产生的银原子，有利于潜影增长。在感光乳剂物理成熟结束之前加入二价锡离子 3.84×10^{-4}mol/L 时，感光度提高，可有效防止低照度互易律失效。氢增感也是一种还原增感，30℃时在压力为 6.67×10^{-5}Pa (5×10^{-7}Torr) 条件下，通入10%（体积）氢气和90%（体积）氮气的混合气体10～20h 于卤化银乳剂中或成品胶片内。它可生成少量银原子，加速催化更多银原子的形成，构成感光中心而增感。

此外氢气可以清除卤化银乳剂中的氧化物质，防止它破坏潜影，有利于提高感光度[8]。

(5) 镉盐增感　溴化银乳剂中加入少量 $CdCl_2$，能减少光电荷衰退速率，增加与间隙银离子结合的机会，增加潜影数量，达到增感的目的[9]。

(6) 铊盐增感　经金增感的 X 射线乳剂中加入 0.04% $Tl(NO_3)_2$ 进行成熟，具有增感作用。

(7) 三氮吲嗪嗪增感　此种物质有捕获正空穴的能力，先吸附在卤化银表面，形成中间隔离层，减少自由电子与正空穴复合几率，提高感光中心对电子的捕获能力，增大光电子移动距离，延长自由电子寿命[10]。

(8) Pb(Ⅱ)-EDTA 增感　非氨法乳剂中进行化学成熟时加入二价铅的乙二胺四乙酸络合物，可以提高感光度，二价铅离子具有高电荷，在卤化银晶体表面或体内吸引电子，达到增感目的[11]。

1.4.2. 促进显影的增感

(1) 钌盐增感　金属钌(Ⅱ)的络合物如 $Ru(NH_3)_6Cl_3$，在显影过程中参与了显影剂和卤化银之间的氧化还原反应，在显影过程中起催化作用。反应式为：

$$\text{显影剂} + Ru(Ⅱ) \longrightarrow \text{显影剂氧化物} + Ru(Ⅰ)$$
$$Ru(Ⅰ) + AgBr \longrightarrow Ru(Ⅱ) + Ag + Br^-$$

在反应中 $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 是一种显影催化剂，钌络合物中的配位体分子可以是二元胺或杂环胺，最好是非环的脂肪胺，如乙二胺、二乙醇胺、三亚乙基三胺、二丙醇胺等，负离子为卤素、高氯酸盐、硝酸盐、磺酸盐等。一般卤化银乳剂中加钌(Ⅱ)氨络合物的量为5g/molAg以下，如增感中速感光乳剂则需加入 $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 0.2～5g/molAg 才能收到良好效果。钌(Ⅱ)氨络合物用于促进显影也可直接加入显影液中，浓度为 1×10^{-5}～1×10^{-3}mol/L。显影剂不能使用氨基酚和对苯二胺类显影剂，因它比钌(Ⅱ)氨络盐更易还原卤化银，需使用多羟基苯类、羟胺类、羟基脲类、抗坏血酸类等，在70年代能更好适应胶片快速显影工艺[12]。

(2) 聚氧乙烯增感　聚氧乙烯 $R{-}(OCH_2CH_2)_n{-}OH$，当 $n\geqslant20$ 时才有增感作用。其中 R 为芳基或脂肪基的疏水基团，如 R 为 $C_{16}H_{33}$，n 为23时称泰克索弗(Texofor AIP)；R 为 H，n 为90时称为卡博威克斯(Carbowax 4000)。在化学成熟前加入卤化银乳剂中，在适宜条件下可提高感光度两倍。它被吸附在卤化银表面，降低电荷势垒，促进显影。

聚乙二醇（聚合度大于10）也有类似的促进显影作用。

1.4.3. 其他增感

(1) 过增感 (supersensitzation)　已经过各种手段增感后的感光材料成品，再重复增感，称为过增感。可使不能显影的次级潜影中心灰化成核，显出影像。过增感对感光度的提高作用有限。

用具有还原增感作用的物质如氯化亚锡，一些有机还原剂如二氧化硫脲、硫代氨基甲酸盐、甲脒亚磺酸等，在摄影前用其适宜浓度水溶液处理感光材料一定时间，迅速干燥，可提高感光度，特别是对未经还原增感的或保存条件不佳的感光材料较为有效。

用蒸馏水或中性盐如硫酸钠的水溶液多次清洗未感光的感光材料，迅速干燥，由于清除了减感物质或氧化剂，也可提高感光度。

(2) 物理潜影增强法　有前期、同期、后期闪曝阈值光法。前期为在摄影之前，同期为在摄影曝光同时，后期为在摄影之后进行。前期潜影增强曝光是在摄影之前将感光材料全面均匀地曝以微弱的光，使产生部分潜影中心和次级潜影中心与摄影时产生的次级潜影中心结合，补充成稳定的可显影的潜影，从而增强潜影得到增感。同期潜影增强曝光，在相机镜头后装有低功率小型灯泡，根据不同感光度胶片，在摄影曝光的同时，补充闪曝一定光量的光，使次级潜影中心及间隙银离子变成可以显影的稳定的潜影，从而增加感光度。此法称为“同期光子闪曝增感法”，为闪曝增感效果最佳的方法，对中低速胶片可增感2～3倍，高速胶片可增感1～2倍。后期闪曝增感法系摄影曝光后的胶片用均匀微弱的光曝光，将感光不足的次级潜影中心变成为可显影的潜影，从而增加感光度。前期和后期闪曝的增感效果较差，一般只能提高感光度1倍左右，而且灰雾较大。

另外 β-酰基苯肼衍生物可以被显影剂氧化物氧化，生成酰基苯二亚胺，促进显影反应的进行；酰基苯二亚胺被碱性显影液水解，生成苯二亚胺，因苯二亚胺有强的还原能力，可将曝光不足的及部分未曾曝光的卤化银颗粒灰化，提高感光度[13]。

1.5. 光谱增感原理

因卤化银晶体对蓝紫色光较敏感，而对红、橙、黄色光吸收很少，为改变此种性质，利用光谱增感染料，增加卤化银感光材料的光谱感受范围，使拍摄的景物更贴切和接近自然色彩，或者达到突出某种色调的目的。如能感受750～1350nm 的红外线的感光材料能应用于红外线摄影，为适应水下蓝光多的环境，水下摄影采用高感蓝胶片等。

较早期使用的增感染料系含羧基的酞类化合物，如增感绿色光的原藻红，又名四碘荧光红。其后于1856年到1873年沃杰尔(Vogel)发现并使用了简单结构的菁染料，如1,1′-二乙基-2,4′-菁碘盐，用来增感绿色。此后增感红、红外线的增感染料相继涌现，1914年推出增感红外线700～800nm 的菁染料，1925年合成出新菁 (neocyanin) 红外增感染料，可增感830～840nm 以及900～1150nm 波段的红外线。当今光谱增感染料主要是菁染料。增感染料的结构、增感波长范围及其合成见增感染料。

1.5.1. 光谱增感理论

(1) 电子传递理论　用固体能带理论解释增感染料的增感机理见图1。能级处于 a 的染料分子吸附在卤化银晶体表面上，吸收光量子以后从基态跃迁到第一激发单线态，此能级处于和卤化银导带能级相等的水平时，受激发的电子可以从染料跃迁至晶体上，电子被间隙银离子俘获而形成潜影。

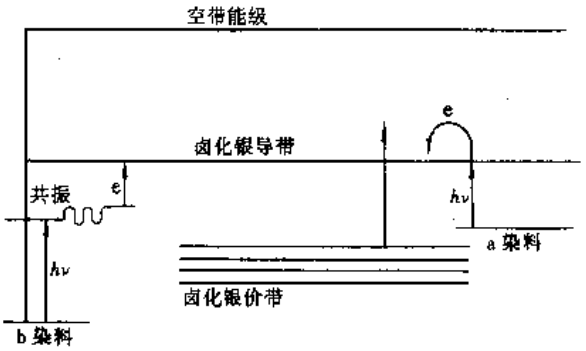


图1　增感染料受光激发能量的跃迁

(2) 能量传递理论　能级处于 b 的染料分子（见图1）受光子激发，释放出的自由电子距导带能级仍有差距，但可以产生能量共振，将电子激发到导带上去，染料本身则钝化为基态，当电子传递到导带后，被间隙银离子俘获形成潜影。

增感染料在卤化银晶体上以多种形式形成聚集体，感光乳剂与染料偶合后产生的光谱吸收有很大变化，产生许多新吸收带。

a. M 吸收带　增感染料在卤化银晶体上，由于染料分子聚集作用产生的光波吸收带。

b. J 吸收带　在卤化银晶体上，增感染料加入量适当增大时，在最大吸收波长的更长波处得到另外一个吸收波峰，此更长波吸收带称 J 吸收带，染料聚集体称 J 聚集体。

c. D 吸收带　增感染料产生聚集态，在最大吸收波长较短波长方向产生的波峰称 D 吸收带或二聚物吸收带。

d. H 吸收带　由于增感染料多次聚集而引起的光波吸收带，在含量较高时，于短波区所形成的强度相当大的吸收带。

1.5.2. 超增感光谱增感

卤化银乳剂中加入增感染料后，再加入少量的分子结构中具有共轭链的另外一种增感染料，于一定条件下，其增感作用产生超加和性，称为超增感。超增感机理有多种解释。

(1) 激子俘获理论 增感染料的J聚集体吸收光子以后，使染料处于激发状态，激发出的自由电子很不稳定，加入在聚集体内的孤立的超增感剂分子，生成自由电子陷阱使超增感剂邻近部位上的增感剂保持激发态，获得足够的时间把自由电子传递给银离子。

(2) 分割理论 增感染料吸附于卤化银晶体表面时，在J聚集体中掺杂有反增感剂或减感剂杂质，许多J聚集体染料引起的光谱增感作用往往是低效的。超增感剂分割J聚集体为许多孤立的"纯染料"碎片，减少减感作用，提高增感效率。

(3) 胶质理论 超增感剂的作用如同增感剂和卤化银之间的胶合剂。超增感剂产生隔离作用，使增感染料受光激发后，电子与正空穴分离，从而阻止了染料正空穴引起的潜影衰退。

(4) 正空穴俘获理论 增感染料在J聚集体内发出磷光，系由于卤化银导带上的电子与染料正空穴重新结合的结果。加入超增感剂以后可阻止J聚集体内磷光的发生，防止电子与染料正空穴复合，光谱增感效率增加。

光谱超增感作用还受明胶含量、pAg值、pH值、增感染料取代基等因素影响。

1.5.3. 减感作用

减感作用与增感作用相反，使能敏感宽广光谱的感光材料失去某光谱区的感光能力，同时感光度也大幅度下降。有些应用领域需要减感。其机理有如下两种解释。

(1) 电子俘获理论 减感染料中存在氧或吸电子基团，能俘获从卤化银中激发出的自由电子，使之不能与间隙银离子结合产生潜影，减感染料本身形成阴离子，与氧分子作用形成O_2^-，减感染料获得再生。

$$Dy + e \longrightarrow Dy^-$$
$$Dy^- + O_2 \longrightarrow Dy + O_2^-$$

(2) 正空穴俘获机理 减感染料俘获正空穴而自身被氧化，生成减感染料正离子，与自由电子复合而获得减感作用，以下式表示。

正空穴复合：$Dy + Br \longrightarrow Dy^+ + Br^-$

染料与电子复合：$Dy^+ + e \longrightarrow Dy$

常用的减感染料如频那隐黄。

减感染料用来制造明室胶片，或减感已摄影的胶片使之能在较亮安全灯下检视显影，或便于洗印加工的暗室操作。

1.6. 主要品种

(1) 色盲片 未经光谱增感，只感受蓝、紫色光，感光度低，约为ISO 5～10。反差高，可达2.5以上，宽容度小，约为1～10以下。色盲片是将卤化银乳剂直接涂于无色透明的片基上制成，它的涂层薄、颗粒细、分辨率高，可达150线对/mm以上。多用做以黑白负片印制幻灯片或电影片之用。特殊情况下，利用其色盲性拍摄多红黄色背景物体，衬托影像达到更为清晰的效果。

(2) 正色片 又称分色片，经光谱增感的卤化银乳剂，增感光谱范围至黄绿色光345～590nm，对红色光不敏感，颗粒细，分辨率较高，反差较高，在1.5左右，感光度在ISO 10～25左右。

多用做翻摄文件资料使用，已不再作为拍摄人像之用。

(3) 全色片 经菁染料增感，可以感受波长为380～675nm的全部可见光。每种菁染料都有其独特的最佳增感波长范围，多种菁染料配合使用，会使感光材料全面而均匀地感受可见光。较多情况产生相对"绿缺"，即在520～550nm左右波长范围内感受能力相对稍低。全色片为应用最普遍的片种。目前感光度可达ISO 3200，一步成像胶片可达ISO 10000以上。色盲片、正色片、全色片、红外线片感光波长范围见图2。

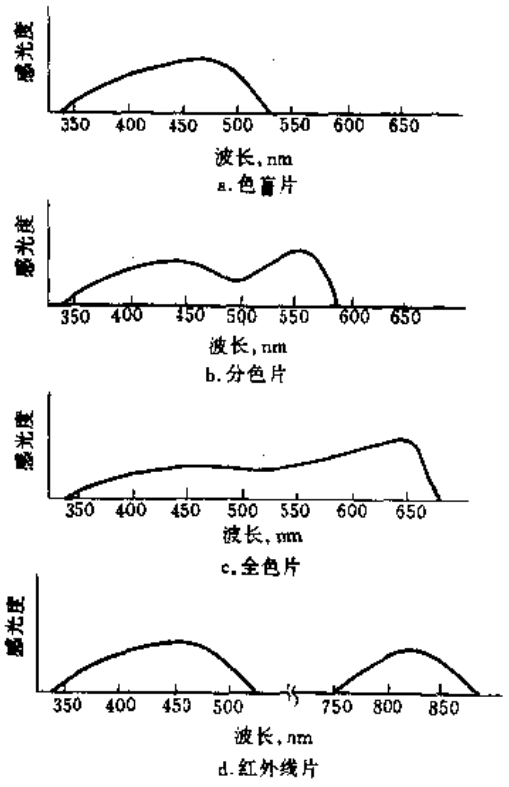


图2 几种胶片的感光范围

(4) 红外线片　感受750～1350nm 近红外光的卤化银感光材料，因感受1000nm 波长的红外增感染料很不稳定，保存期很短。厂家多无此类产品，感受峰值在750nm 和850nm 的产品居多。进行摄影时要加摒除可见光的滤光片，只通过胶片感受的红外光，否则光能量较大的可见光将湮没红外线产生的效果。850nm 红外片使用柯达公司雷登85号滤光片。750nm 红外片使用雷登25号滤光片。

(5) 紫外线片　感受紫外线即波长在280～400nm 的感光材料，要求感色性色盲、微粒、明胶含量低（因明胶吸收紫外线）、涂层薄。拍摄时使用可通过长中波段紫外光的玻璃镜头和可消除可见光的滤光片如柯达公司出品的雷登18A，在短波段280nm 以下时使用石英镜头（玻璃吸收短波紫外线）及石英质地的雷登18A 滤光片。

(6) 翻负片　又称中间负片，将幻灯片的正像经曝光和洗印加工复制成负像的感光材料，它要求色盲、感光度低、微粒、低反差、宽容度大。有一种感全色性、低感光度的黑白负片，供彩色幻灯片复制黑白负片用。

(7) 翻正片　又称中间正片，电影制作或大量图片印制时，需用多部负片，为保护原摄负片，用翻正片印制反差和密度适当的正像，再用它印制翻负片。

(8) 反转片　为集负片和正片于一体的感光材料，它兼有负片和正片的感光性能。摄影后，经反转显影液显影，得到完整负像，将此负像的银影像用重铬酸钾-硫酸水溶液将其溶除，残存的卤化银，经曝光再显影得到的银影像即为正像，因在同一胶片上既做负片又做正片，无负-正片印像过程，故称反转片（由负转正），它要求有类似负片的感光度和宽容度，密度和反差接近正性感光材料，为集负片和正片双重性能的胶片。

(9) 印刷片　用于照相排版，要求反差极高，γ 在10以上，因印刷网点要求黑白对比极高，阶调极少。有全色和分色各种制版软片，如：制版软片、拷贝软片、照排软片等。印刷胶片为适应科学技术的发展，生产常规的里斯显影用胶片和新型高温快速显影用胶片以及适应电子分色照相排版各类型激光扫描的电子分色片。卤化银全息摄影用干版分辨率已达3000线对/mm，同时还有较高的衍射效率。

(10) 明室片　卤化银乳剂中加入减感染料或减感剂[14]，使乳剂只感受400nm 以下短波光的胶片。能在通常照度下的明室内进行曝光、洗印加工，便利操作。应用较多的为 X 光片和印刷片。

(11) 核子照相干版　记录核反应的粒子运动轨迹的材料。核子射线穿过卤化银乳剂层，带电粒子速度不断降低，根据径迹的总长度和颗粒密度，测出粒子的能量和穿过介质时的损耗率，直观粒子射程形状。研究高、低能核反应，测定宇宙射线，α、β 射线能谱。干版涂层很厚，银量大，颗粒细。测定快、慢中子的干版加有硼和锂，厚度为100μm，可测能量位于0.5～14MeV 的中子。

(12) 光谱干版　用于金属测定等领域的光谱照相及科研工作。有各种光波峰值产品，配合被摄体产生各色光谱，记录在干版上，显影后得到密度值，达到定性或定量的目的。为单光谱性能，反差较大，微粒感光材料。

(13) 一步成像片　又名瞬间成像片、银盐扩散转移法片，系利用由羧甲基纤维素水溶液与显影剂、定影剂相混合的粘胶状药包，附加在摄影负片旁边，经曝光以后，相机的显影装置将药包挤出涂在感光片和接受层之间，未感光部分卤化银溶解后扩散到接受层上，显影剂在几秒内显现出正像（见摄影　4. 直接成像彩色摄影）。

(14) 电子显微镜片　专用于电子显微镜照像的感光材料。全色或分色性，分辨率高，一般＞200线对/mm，反差系数≥3.5。涂层薄。有9cm×12cm，9.0cm×13cm，9.0cm×6.5cm，8.2cm×11.8cm，8.2cm×5.9cm 尺寸规格产品。

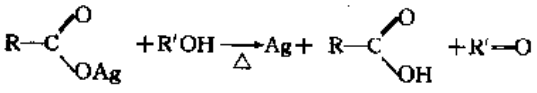
(15) 幻灯片　制作幻灯或投影仪用图像放映片。色盲感色性，低感光度，微粒，要求灰雾极小。

(16) 真空镀膜片　此种感光材料不含明胶支持剂。在0.00133～0.0133Pa（10^{-4}～10^{-5}mmHg）的真空镀膜机上，在500℃温度将银蒸镀到片基上。然后可以活化增感和光谱增感。具有极高分辨率和显影速度快的优点。

(17) 干银片　银盐光热法成像用感光材料，不用液体显影、定影加工，故名干银法感光材料，它具有光敏化学感光和热显影双重性质，非光敏性的二十二酸银作为形成银影像物质，有机酚还原剂还原大量金属银生成可见银影像。制造过程为二十二酸与硝酸银水溶液加仲丁醇在球磨机中球磨18h 生成二十二酸银。

$$C_{21}H_{43}COOH+AgNO_3 \rightleftharpoons C_{21}H_{43}COOAg+HNO_3$$

显影时：



此类感光材料有干银纸和干银胶片，感光度最高已达 ISO 100，分辨率300线对/mm。有明室片、传真片、X 光片、印刷片、超声波心电图医用片、彩色片等[15]。

(18) 直接正像片　经曝光和显影加工后，能直接得出正像。此类感光材料为用还原剂灰化卤化银乳剂，在卤化银颗粒表面生成灰化中心核，再添加电子捕获剂。感光后，光子被电子捕获剂俘获，产生的正空穴破坏颗粒表面的灰化中心，已曝光的卤化银颗粒，灰化中心核被破坏，不能显影。而未曝光的卤化银颗粒可以显影因而得到直接正像。所用灰化剂为二氧化硫脲、硼氢化合物、肼类化合物等。此类感光乳剂又称内敏乳剂、表面灰化乳剂。多用于印刷片和 X 光片的直接复制。也用于示波器、地震仪，用来示踪径迹，快速记录可达10000～60000m/s。另

外一种材料是在曝光后进行灰化处理，生成显影核，然后用表面显影液进行表面显影[16]。

(19) 超微粒干版 此种干版乳剂，卤化银颗粒直径平均为0.05μm，分辨率2000线对/mm。反差系数在7以上。涂在玻璃片上。有负片和反转片。用来制作集成电路等。

(20) 多反差黑白相纸 为80年代推出的新型涂塑纸基，减少水洗时间，免去相片最后上光步骤，可调整反差的范围。

(21) 卤化银蒸镀感光材料 溴化银干粉，在0.00133Pa (10^{-5}mmHg) 真空设备中将溴化银蒸发在片基上，然后涂以保护层。感光度为ISO 0.05～0.5左右，反差系数0.3～1.5，分辨率100～350线对/mm。不含明胶，用于短波紫外摄影(明胶吸收紫外线)，分辨率较高，制造方便，显影加工快速，有实时性。

(22) X射线胶片 用于医疗和工业探伤等方面，产品质量均有发展和提高，生产有间接X射线荧光屏用胶片、直接正性X射线复制片、高压X射线管和低压X射线管专用胶片等。

2. 非银盐感光材料

2.1. 发展史和现状

具有实用价值的非银盐感光材料，最早是在1852年发现的，用重铬酸盐与明胶混合制版，铬盐感光后明胶硬化不溶于热水生成残存负像。1948年发现感光的酚醛树脂。1958年发现聚乙烯醇肉桂酸酯。

早期发现的非银盐感光体系感光度一般很低，如以CBr_4乙烯基咔唑及对二甲氨基苯乙烯基喹啉为感光剂，明胶为成膜剂，水为溶剂的感光材料，感光度最高可以达到相当于卤化银中速胶片(ISO 100)。多数非银盐感光材料的感光度低于卤化银感光材料数百倍至千余倍。故它多用于印刷制版、集成电路、黑白电影正片、缩微全息照相、光致抗蚀剂、光固化涂料、光固化油墨等领域。

50年代后，非银盐感光材料得到快速发展。60年代以来，研究发展了重氮盐感光材料，光致变色，酸变色，自由基照相材料，光致热塑变形成像材料，用于全息照相的金属电光晶体感光材料、磁膜感光材料。重氮盐感光材料分辨率高，常用作缩微复制片。重氮盐和叠氮醌化合物制成的感光材料感光度高，可以产生高影像密度，已取代了部分银盐印刷片。

1972年研究推出聚乙烯咔唑有机感光导电物质。在此后的年代里研究开发了大量的新型结构的各种类型的非银盐感光材料，如聚乙烯咔唑和樟脑醌组成的光聚合正性抗蚀剂材料，以及物理显影感光材料、光显影感光材料、光散射成像材料、染料敏化光聚合材料、多卤体系感光材料等，它们分辨率高，能实时显示记录信息，操作方便，有的材料还可以重复利用。不使用贵金属，节约资源。广泛应用于复制、缩微、印刷、全息照相、半导体工业、原子能技术、医疗卫生、电子束记录等科学研究及工业生产方面。非银盐感光材料成本低廉，使用便利，是很有发展前景的感光材料。

2.2. 重铬酸盐明胶感光材料

重铬酸盐与明胶混合，感光后Cr(Ⅵ)被还原成Cr(Ⅲ)，Cr(Ⅲ)与明胶中的基团 —OH 、 $—NH_2$ 、 —COOH ，以及 $—CONH_2$ 、 $\diagdown CO\diagup$ 等具有非共价电子对的基团形成配位数为6的络合物后固化，从而显出影像。重铬酸盐明胶的感光度很低，感受光谱250～280nm。

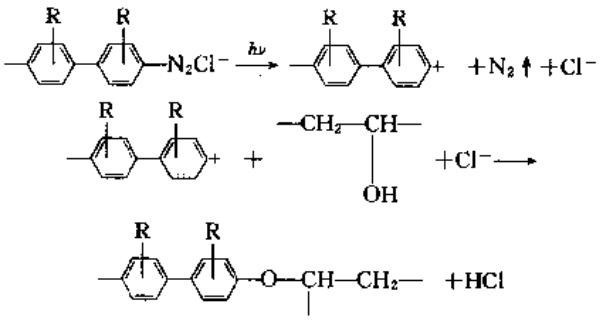
为了改善重铬酸盐明胶感光材料性能，近年研究开发出许多新型产物，主要方法是以高分子化合物取代明胶与重铬酸盐组合，如壳聚糖-重铬酸盐感光材料，供全息摄影、光刻胶及制作印刷珂琅版。与重铬酸盐配用的高分子化合物还有聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、纤维素衍生物、苯均四酸二酐、4,4′-二氨基二苯醚缩合聚合物等。

重铬酸盐钾与鸡蛋蛋白混合并加入炭粉，可以吸收光线中热量，使曝光区蛋白变性，不溶于水，未曝光区用水溶去，存留不溶于水的硬化黑色炭粉蛋白影像，可用于激光全息记录材料。

2.3. 重氮盐感光材料

2.3.1. 原 理

重氮盐经光照后可产生氮气和正碳离子，正碳离子与路易斯碱结合，生成醚键交联结构而固化，产生影像。以重氮盐与聚乙烯醇反应为例，说明重氮盐的感光性能。



另外重氮盐还可与氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物、聚乙烯醇肉桂酸酯等产生光固化作用；重氮二苯胺与甲醛生成多聚物，与甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯及甲苯磺酸也可发生类似反应；对叠氮苯甲醛与聚乙烯醇的环缩醛体系、重氮萘醌与酚醛树脂体系等均产生光固化反应。

重氮盐的分子结构对其感光性能有较大影响。引入的取代基团使碳氮键牢度降低，则光敏性增加。如在重氮苯核对位有吗啉基或在间位引入给电子基团如甲氧基、丁氧基时，使重氮盐吸收光波向长波移动，光敏性增强，热稳定性下降。反之在重氮基邻位上引入给电子基团则向短波方向移动，光敏性下降，热稳定性增强。光敏性随碳原子数目增加略有下降。稳定性无较大变化。在重氮苯核上含有对位存在强的给电子基团时，光敏性无大变化，但稳定性大为提高。

2.3.2. 重氮盐微泡胶片

利用重氮盐与树脂的涂层制成感光胶片，用紫外光曝光印像，加热分解出氮气，在树脂层中产生微型气泡，冷却后将其固定，因气泡对透射光有散射作用形成密度差而产生影像。还可以同时得到正像和负像。感光后，将重氮片在弱光条件下曝光（加热显影完毕以后），可全部清除获得的负像。如不进行定影，感光后的潜影可以消失（20℃时14～16h）。经第二次曝光后，加热显影得到正像，称为逆转复制。微泡片使用的重氮盐为2,5-二烷氧基-4-吗啉基苯重氮盐或对-*N*,*N*-二乙氨基苯重氮盐等。成膜剂为高气密热塑性塑料或载体树脂聚甲基丙烯腈与聚甲基丙烯酸酯混合体。微泡片用来印制电影正片、缩微片，实时记录仪器终端数据。分辨率高，成像质量优良。

2.3.3. 重氮盐感光胶片

重氮盐感光胶片有重氮遥感复制片、多光谱片、缩微片等。紫外线曝光，干法氨气显影，亮室操作非常便利。光敏剂为苯基吗啉重氮盐、*N*,*N*-二烷基苯胺重氮盐等。偶联剂为：黄色的系羟基吗啉乙酰基乙酰苯胺或萘酚 AS-G，品红色的系吡唑啉酮或 β-萘酚，青色的系2,3-二羟基萘-6-磺酸钠、萘酚 AS-D、萘酚 AS-BO。成膜剂为酚醛树脂、聚苯乙烯等。稳定剂为磺基水杨酸、硫脲等。

重氮缩微片使用2-羟基-3-酸酰胺为偶联剂，丁氧基吗啉基苯重氮氟硼酸盐为光敏剂，酚醛树脂或聚苯乙烯为成膜剂。用涂金属镓的汞弧灯曝光，氨气显影。采用不同光敏剂和偶联剂产生蓝或黑色影像。直接获得正像。分辨率可达2900线对/mm。

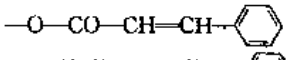
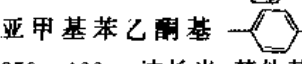
2.3.4. 金属影像重氮片

某些重氮化合物的光分解产物起还原反应，可使金属盐如铁盐还原为金属，形成有色金属影像。成像过程为曝光，产生潜影，发生成核反应，产生有色金属潜影，物理显影（浸入硝酸银络盐里）。此法可将重氮片感光度提高60多倍。这种重氮感光材料耐光、耐高温、耐湿、抗磨损、使用寿命长，多用于仪器直接记录设备。

2.4. 光聚合树脂感光材料

不饱和高分子有机物，经光分解产生诱导反应，使不饱和基团之间产生交联作用，生成难溶于水或有机溶剂的物质，具有抗酸碱腐蚀性，故又称抗蚀剂，如聚乙烯醇肉桂酸酯经光照射以后交联而固化。

此外还有肉桂酰氯酯化酚醛树脂、聚甲基丙烯酸羟乙酯等均可发生此种光固化作用。

不饱和高分子树脂结构里含有光敏基团。如乙烯基  吸收200nm以下紫外光，肉桂酸基  ，吸收300nm左右紫外光，苯亚甲基苯乙酮基  ，感受250～400nm波长光。其他基团如苯乙烯基吡啶、呋喃丙烯酸基、香豆素、吡喃酮、二苯甲酮、安息香、苯乙烯咔唑、二硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯、1,2,3-噻二唑、环丙烯基等基团均有感光性质。

用聚乙烯咔唑和引发剂樟脑醌，硫化核黄素为增感剂。制成的感光材料是一种位相型记录材料。用氦镉激光发生器发射的441.6nm波长的光为光源，曝光显影后产生浮雕像，广泛应用于模压复制中[17]。此种材料克服了全息摄影使用的重铬酸盐明胶易受潮而消像的缺陷。同时还具有比卤化银更高的衍射效率，可达80%，分辨率为3500线对/mm。生成图像在70℃时，95%相对湿度下保持720h无变化。

2.5. 其他非银盐感光材料

（1）染料敏化光聚合感光材料　以高分子物质聚乙烯吡咯烷酮为粘合剂，以三苯甲烷染料、花青、部花青、苯乙烯系色素、蒽醌系化合物为光敏剂，曝光后生成的物质引发高分子化合物聚合，使曝光区产生影像。

（2）光散射成像感光材料　利用感光材料的曝光区与非曝光区光散射性能的不同而产生影像。在丙烯酸单体水溶液中加入有机亚硫酸盐作催化剂和染料敏化剂。曝光时染料的阳离子吸收光能后被激发，与亚硫酸离子反应产生自由基引发聚合反应，使曝光区形成不透明的散射光图像。用加热或紫外光定影。

（3）光致热塑变形感光材料　在片基（玻璃）上蒸镀一层金属铝作为导体层，此层之上涂一层受热变形的绝缘塑料。当曝光时光子照射在导体层上的同时，在热塑片表面形成电场分布，电阻发热使塑料软化变形，且变形程度与电场分布相关联，冷却后获得变形影像。现在常采用普遍玻璃真空蒸镀 In_2O_3 导电层，再边蒸镀铜电极，再涂以光导物质聚 *N*-乙烯咔唑和光谱增感剂如2,4,7-三硝基芴酮（感红，感绿）构成电荷转移复合物体系。在此层上涂以氢化松香甘油酯即为光变形热塑片。进行全息照相时，先行充电，使导电层产生电子潜影，曝光时电荷转移到热塑层，再次充电显影，热塑层产生电阻受热软化产生形变，记录下全息图。它具有原位、实时的特点，干法显影，全色性感光，明室操作。

(4) 自由基感光材料 自由基感光材料由含卤素或含硫的化合物(又称受体)与发色染料物质组成。受体经光照后激发产生自由基,活泼的自由基与发色染料物质作用而分解生成染料分子。发色染料物质一般为菁染料及其母体、无色蒽醌、无色二芳基甲烷、胺、无色三芳基甲烷和苯乙烯染料。受体为含卤素和含硫化合物,如CBr_4、$Cl_2BrCCBrCl_2$、磺苯基卤化物等。最广泛使用的受体为CBr_4,发色染料物质为二苯胺体系。曝光后用生成染料所吸收的波长的光均匀照射加强潜影,强化系数可达$10^2\sim10^5$倍,故又称光显影感光材料。如二苄基苯胺-CBr_4体系,用短于450nm的光波激发时,曝光区产生最大吸收为665nm的染料图像,再用(670±15) nm的光加以强化,图像密度由0.1增至1.3左右(光显影70s)。又如无色结晶紫-CBr_4体系,在进行光显影时由于激发染料分子的无辐射失活,放出热量,从而使复合物分解产生染料图像。

达到摄影速度的照相体系以CBr_4、乙烯基咔唑及对二甲氨基苯乙烯喹啉为感光组分,明胶作成膜剂,水为溶剂,制成的乳剂感光度可以高达ISO 100,此为无机非银盐感光材料感光度之冠,与卤化银感光材料中速胶片相当。

自由基感光材料还可利用逐层涂布逐层发色的方法获得彩色图像。

(5) 酸敏变色感光材料 此类感光材料为含卤素高聚物(如偏二氯乙烯与丙烯酸甲酯共聚物)与酸性指示剂(如二甲基黄、甲基橙、刚果红A、溴酚蓝、结晶紫、金胺等)相混合,在电子束或紫外光作用下,含卤素高聚物释放出卤化氢,改变了介质中的pH值,使指示剂在感光区域产生颜色变化,从而达到记录信息的目的。

在含卤素高聚物中加入米希尔酮,当受光激发后分解出活性自由基,引发、催化含卤高聚物脱卤的链式反应,因此对酸变色感光材料具有增感作用。

将酸敏变色感光物质涂在支持体上,经曝光后,可实时得出图像。它价廉,适于大量记录高能电子束及X光信息。缺点为不能重复可逆使用,保存性较差。

(6) 金属电光晶体感光材料 某些晶体含有大量晶格空间,当曝光时在曝光部分聚集电子,使晶体的光吸收系数或折射率发生变化,从而产生可见影像,达到记录信息的目的。具有此类特性的晶体有铷酸锂($LiRbO_3$),钛酸钡($BaTiO_3$),钽酸锂($LiTaO_3$),氧化硅铋($Bi_{12}SiO_{20}$),氧化锗铋($Bi_{12}GeO_{20}$)等。此类电光晶体系可逆型记录介质,分辨率可达1000线对/mm。理论上其衍射效率可达100%。最低感光能量在$\lambda=488$nm以下为500J/cm²,掺杂铁和铑可以提高感光度。

过渡金属和稀土金属化合物中能发生半导体-金属相转变现象,此时发生电、光性能显著的可逆性变化,如在60℃时,二氧化钒薄膜的相转变时折射率和吸收系数强烈变化。另外还有三硫化二砷(As_2S_3)体系薄膜、锗-硫、锗-硒、磷-硒、砷-硫-硒、砷-硫-锗、砷-硒-锗、砷-硫-碘、砷-硒-碘、砷-硒-铋等,将这些物质制成薄膜,经光照射时,其结构发生变化,折射率改变,光透射谱带向长波或短波方向移动,形成光学密度深浅不同的变化(长波色深,短波色浅),可用于全息摄影和光学信息处理设备。砷-硒或As_2Se_3薄膜掺杂铋和铜可以记录红外全息图。As_2S_3薄膜用氩离子激光曝光后,用氢氧化钠溶液腐蚀可以得到浮雕型全息图,可供制作模压复制全息母片之用,还可用作防伪商标等。电光陶瓷目前发展较快的有铅镧锆钛烧结体[$(Pb_{1-x}, La_x)(Zr_yTi_2O_3)$],它具有良好的电光性质,为多晶体材料,可制成大面积器件。

(7) 发光猝灭材料 芳香族分子发生光化学变化后引起发光猝灭现象,由此产生记录信息的材料。用蒽的喷涂膜或聚乙烯中的固体溶液作载体。用紫外光曝光产生发光猝灭中心,这些中心构成潜影,通过激发感光层进行显影,使猝灭部位发光。以蒽为基础的发光猝灭材料,最低可感光的能量为20J/cm²。分辨率高于400线对/mm。热喷涂膜可使感光度提高一倍[18]。

(8) 光粘结(photoadhesion)感光材料 在丙烯酸酯单体中,以醌作引发剂,并加入黑色染料及成膜剂,然后涂在片基上,再涂以覆盖层(涤纶)而制成。曝光时,曝光区的单体产生聚合作用,粘结力增加,曝光量足够大时,光敏层对覆盖层的粘结力大于对片基的粘结力,光敏层与覆盖层可以一起剥离,剩下片基(产生正像),覆盖层产生负像。

(9) 光剥离(photodelamination)感光材料 光敏层为有机羧酸类,如丙二酸、丙酮羧酸、丁酮二酸等,粘合剂为聚氯乙烯、尼龙CM-8000等,混以炭黑,涂在片基上加覆盖片而制成。经曝光后,炭黑吸收热量,使羧酸化合物分解出二氧化碳,使炭黑转移到覆盖层之上,获得正像。原感光片形成负像。

3. 实用摄影

3.1. 空中摄影

在航行中的飞机上对地面上的景物进行拍摄。空中摄影所使用的感光材料特点为感光度高、微粒,因高空光线散射大、景物地形地貌强光和弱光间光比被压缩,因此要求感光材料反差大。所用感光材料尺寸较大,要求几何尺寸稳定,洗印加工后影像和片基才能涨缩程度小。

在军事方面,利用空中摄影进行军事侦察摄影,自红外胶片投入商业生产以后,利用其可穿透一些物质及被物质吸收或反射的特性,侦破军事伪装目标、掩蔽物等。夜间利用远红外线夜视摄像仪检视地面军事目标,除记录在磁带上,还可经光电转换器件用胶片记录下来。在民用领域里,用胶片记录地形地貌,准确绘制地图,进行森

林资源考察、病虫害及河流湖泊污染检测等。

3.2. 热成像摄影

利用热释电探测器，接受红外辐射光（波长为2～14μm）产生电讯号，用磁带记录下来，或将此磁性信息经光电转换器件转录到胶片上。

热释电探测器的热电转换发生器用 $PbTiZrO_3$、$PbTiO_3$、$LiTaO_3$、$LiNbO_3$等金属材料制成，接受红外辐射后引起温度变化，导致金属晶体表面电荷变化，电流也相应改变，即将红外辐射的变化转换成电讯号变化。相同原理制成的红外电视诊断仪，在医学上用于诊断各种疾病，如脉管炎、乳腺癌、皮下肿块等；还用于森林火灾监测，地下输油管道、电缆检测；蒸汽锅炉、机械轴承磨损的安全监控[19]。

3.3. 遥感摄影

卫星在空间轨道运行时进行的摄影。

遥感摄影可以进行土地利用测量，土地覆盖调查，农作物和森林长势评估，农作物种植密度和产量估算，土壤品种分布调查，草原牧场载畜量规划，水资源和灌溉系统普查，自然界病虫害调查，野生动物资源管理及海洋渔业捕捞，湖泊河流故道及田野文化考古，在军事方面可以侦察地形地貌。在气象方面，记录卫星云图，使天气预报更为精确，另外还可以进行石油矿藏探测及其他资源调查[20]。

近年超新技术进入遥感领域后，采用热释电探测器红外摄像，使用微波雷达扫描，得到相干微波信息，微波反射信息记录在磁带上或转印到胶片上，形成干涉条纹密度，经计算机或光学相关器处理，变成直观胶片影像[21]。

因微波对云层有较好的穿透力，不受光线影响，具有全天候性能，成像取决于微波反射回波，增强地形立体形象，有助于发现高大的目标如地质结构的断层和线性结构，为可见光摄影所难以取得。

3.4. X射线摄影

应用于金属材料X射线探伤、金相学研究和医学诊断透视照相。有常规卤化银胶片和银盐扩散转移法胶片、干银热显影成像胶片等。常规X射线片，一般在片基的双面均涂布乳剂，吸收X射线量增加，感光度得到提高，而且还能减少X射线对人体辐射的损害。

X射线探伤能观测物质的内部结构，广泛应用于冶金、机械、化工、石油、航天、国防以及保安部门，可进行无损伤检验，如金属器物、武器弹药、弹孔穿痕等检验，车站、机场危禁物品的检验等。

随着X射线摄影技术的发展，光源从单面投射到结合射线束多种能量交叉探射，由使用一种胶片发展为交叉使用多种胶片，取得多种信息，得到多维图像的再现和动态空间的图像，扩大了信息容量。

3.5. CT摄影

全称为计算机体层摄影（computerized tomography photography），1973年，英国首先应用于医学临床诊断疾病。将X射线源与接受器对准患者某部位，进行断面扫描，获取的信息经电子计算机处理后，显示在荧光屏上，可用磁带或常规胶片记录存贮。

CT扫描摄影不产生背景干扰，X射线摄影不能发现的病灶可以清晰观察出来。能分辨不同人体组织间0.1%的密度差，高于X射线摄影100倍。

CT胶片要求有较高感光度、分辨率和清晰度，颗粒细，感色性适应荧光屏波长。

3.6. 缩微摄影

将图书资料、文件、档案等用高分辨率感光材料记录下来，阅读时用阅读器观看，不仅传送快，重量轻，体积小，而且能及时复印。

1839年英国科学家把20in（1 in＝25.4mm）大小的文件用照相机缩摄在1/8in的胶片上。1925年美国设计成功缩微摄影用转轮式照相机。目前有多种多样自动化的缩微照相设备。缩微技术已广泛应用于军事情报部门、图书档案、金融保险、医疗卫生、工矿企业、公安司法、新闻出版等各种领域。它能有效减少文字载体的体积，随着时代的前进，年代的久远，图书资料日集月累，数量日益增大，而且古旧图书也在老化变质，缩微摄影是用感光材料解决此问题的很好措施。6 in×4 in的缩微平片可以容纳420页文件，缩小48倍。超微缩平片可以容纳3280页文件，缩小150倍。缩微摄影与近代计算机技术相结合的COM/CAR体系，把计算机输出信息记录到缩微胶片上，构成“自动办公室”或“无纸办公室”。

常规用的缩微片，卤化银颗粒细，反差高，分辨率高于500线对/mm，有全色性或分色性的负片，有齿孔或无齿孔的卷片，以及称为平片的各种规格散页片。非常规缩微片有重氮盐缩微片，有蓝、黑两种色调。

3.7. 高速摄影

高速摄影是指曝光时间短于1/1000s，每秒拍摄250幅画面以上者。1851年发明拍摄快速动作和快速科学变化现象的高速摄影技术。

进行高速摄影需使用特制的高速摄影机，超高速感光材料感光度要求在ISO 800～6400，反差要高，片基要抗拉力，多用涤纶片基。到目前已达到可分辨动作差别仅10^{-13}s的拍摄速度。

高速摄影应用极为广泛。在军事工程中，记录火箭、炮弹、鱼雷的发射轨道、命中角度测试、弹体变形、破裂

和碎片分散情况等，也可详细记录导弹的发射、级间分离、多弹头分导等。在科研领域，用于等离子体稳定性研究，记录炸药的爆轰速度、波形、冲击波的速度等。在工业生产中研究飞机机翼受气流冲击引起变形颤动的过程，金属受压受热变形过程，火车铁轨受应力变化过程，金属切削时塑性变化等[22]。

3.8. 水下摄影

水下摄影系在海洋、河流、湖泊等水中拍摄物体，一般在3m以下进行。可见光穿经水层后，光能量损失很大，在10m水深处红光只剩余水面上投射光的20%，绿光剩余50%，蓝光余下75%。故使用黑白片摄影时，除要有光源灯具照明以外，需使用高感蓝黑白胶片，彩色片则需高盲蓝胶片，以取得彩色平衡，如GAF公司生产感光度为ISO 1000的高感蓝彩色反转片。高感蓝黑白胶片感受波峰值在450～470nm，分辨率为56～63线对/mm。摄影时，摄影机装在密闭防水箱里，在水中由于折射作用，镜头取景角度较空气中变小，焦距变长，如常规35mm照相机，焦距50mm，在水中为67mm，空气中拍摄角度为47°，在水中为36.25°[23]。

3.9. 全息摄影

不仅记录被摄体光强分布（平面信息），还记录位相分布，故名“全息”（见全息照相术）。

3.10. 特种摄影

它系采用特殊方法和手段获取影像及信息的方法，经常使用不可见光，如红外光、紫外光、激光、X射线等，根据被检测物质对不同光源所具有的特征反应，判断被检测物的性质，从而获取信息。

特种摄影广泛应用于公安刑警部门，用来获取证据，鉴别真伪。如紫外光、氩离子激光能激发一些物质的分子产生磷光和荧光，从而可以辨认载体上模糊字迹、血痕、精液、唾液、分泌物以及罪犯的指纹、唇纹等，辨别伪造证件和钞票、篡改涂抹的证券票据等。760～1350nm的红外线对一些物质如纸张、木质物品、漆料、布匹、颜料、油质、陶器等具有不同程度的穿透力或表现出不同的吸收和反射，用来辨别文物的真伪。

参考文献

[1] 王修宇，影像科学与实践，(2)，1～3(1986)。

[2] 黄振国，感光材料，(4)，22～23(1992)。

[3] 刘凤山，感光材料，(4)，19～20(1991)。

[4] 陶其嫩，感光材料，(1)，19～21(1990)。

[5] 化学工业部感光材料科学技术情报中心情报组编，感光胶片技术，(54)，39～65，67～71，110～111 (1988)。

[6] 朱月兰，影像科学与实践，(1)，19～21(1986)。

[7] Reeder，A. C.，Spencer，H. E.，*Journal Imaging Science*，(31)，126(1987).

[8] Babcock，T. A.，Lewis，W. C.，James，T. H.，*Photographic Science Engineering*，(15)，75(1971).

[9] Chang，K. C.，Chen，F. P.，Levy，B.，*Photographic Science Engineering*，(24)，55(1980).

[10] 郑均平等，影像科学与实践，(4)，25～27(1994)。

[11] Todorova，M.，Markov，I.，*Journal Photographic Science*，(35)，94(1987).

[12] Price，H. J.，*Journal Photographic Science*，(25)，83 (1981).

[13] 杨长吉，影像科学与实践，(2)，2～8(1990)。

[14] 黄仁清，影像科学与实践，(4)，21～24(1991)。

[15] Hayashi，Y.，Ogawa，S.，Sanada，M.，*Imaging Science*，(33)，150(1989).

[16] 符玉华等，感光材料，(1)，55～56(1991)。

[17] 安守忠，影像科学与实践，(1)，41～43(1989)。

[18] 查夫查尼编，邱家白等译，《光学信息记录材料》，33～34页，北京科学技术出版社，北京，1985年。

[19] 列维金著，俞福堂等译，《红外技术在国民经济中的应用》，190～195页，上海科学技术文献出版社，上海，1985年。

[20] 钱育华，影像科学与实践，(3)，5～9(1991)。

[21] 王武萍，影像科学与实践，(1)，53～57(1991)。

[22] 许家隆等，影像科学与实践，(3)，1～4(1994)。

[23] Glover，T.，Harwood，G. E.，Lythgoe，J. N.，“A Manual of Underwater Photography”，p. 3，pp. 108 ～ 144，Academic Press，London，New York，San Francisco.，1977.

基本参考文献

1. Glafkides，P.，“Photographic Chemistry”，Foutain Press，London，1960.
2. Duffin，G. F.，“Photographic Emulsion Chemistry”，The Focal Press，London，New York，1966.
3. Jacobson，R. E.，Ray，S. F.，Axford，N. R.，“The Manual of Photography”，The Focal Press，London，Boston，1981.
4. 中国感光研究会编，《感光过程理论基础》，化学工业部沈阳化工研究院，沈阳，1983年。
5. 贺修桂等，《摄影手册》，中国摄影出版社，北京，1986年。
6. 中国大百科全书总编辑委员会、电影卷编辑委员会编，《中国大百科全书·电影》，中国大百科全书出版社，北京·上海，1991年。

sheying 3. caise sheying

摄 影 3. 彩色摄影 Photography 3. Color Photography

金驾东 中国电影科学技术研究所
邓林林 中央新闻纪录电影制片厂

1. 概述 …… 94
2. 发展简史 …… 94
3. 原理 …… 95
3.1. 加色法 …… 95
3.2. 减色法 …… 97
4. 多层彩色感光材料的构造与组成 …… 97
4.1. 构造 …… 97
4.2. 组成 …… 99
4.2.1. 感光乳剂 …… 99
4.2.2. 感色性与增感染料 …… 101
4.2.3. 成色剂 …… 102
5. 彩色相纸 …… 107
5.1. 乳剂制造技术 …… 107
5.2. 防褪色技术 …… 108
5.2.1. 紫外线吸收剂 …… 108
5.2.2. 染料稳定剂 …… 108
5.2.3. 新型成色剂 …… 109
5.3. 涂塑纸基 …… 110
5.4. 新型彩色相纸 …… 110
5.4.1. 柯达埃克塔 2001 彩色相纸 …… 111
5.4.2. 富士超 FAV 彩色相纸 …… 111
5.4.3. 阿克发 9 型彩色相纸 …… 112
5.4.4. 乐凯 SA-1 彩色相纸 …… 112
6. 彩色感光材料的冲洗 …… 112
6.1. 彩色显影 …… 112
6.1.1. 彩色显影剂 …… 112
6.1.2. 彩色显影过程 …… 113
6.1.3. 促进剂 …… 114
6.1.4. 保护剂 …… 114
6.1.5. 防灰雾剂 …… 114
6.1.6. 软水剂 …… 114
6.2. 漂白 …… 115
6.3. 定影 …… 115
6.4. 稳定 …… 115
6.5. 典型工艺和配方举例 …… 115
6.5.1. C-41 加工工艺及配方 …… 115
6.5.2. EP-2 加工工艺及配方 …… 116
6.5.3. 无水洗工艺 …… 116
6.5.4. RA-4 冲洗工艺 …… 118
7. 彩色感光材料的性能与测定 …… 119
7.1. 曝光 …… 119
7.2. 冲洗 …… 119
7.3. 密度计量 …… 119
7.4. 绘制曲线 …… 120
7.4.1. 最低密度 …… 120
7.4.2. 最高密度 …… 120
7.4.3. 感光度 …… 120
7.4.4. 平衡感光度 …… 121
7.4.5. 反差系数及平衡反差 …… 121
7.4.6. 宽容度 …… 121
8. 其他类型彩色感光材料 …… 121
8.1. 染印法彩色片 …… 121
8.1.1. 摄影 …… 121
8.1.2. 制作分色浮雕片 …… 121
8.1.3. 染料吸收与叠印 …… 122
8.2. 银漂法彩色感光材料 …… 123
8.2.1. 原理 …… 123
8.2.2. 冲洗加工 …… 124
8.2.3. 特点 …… 124
9. 摄影技术新进展 …… 124
9.1. 带镜头的胶卷 …… 124
9.2. 先进摄影系统 …… 125
9.2.1. 胶片 …… 125
9.2.2. 照相机 …… 125
9.2.3. 冲扩设备 …… 125
9.3. 照相光盘 …… 126
参考文献 …… 127
基本参考文献 …… 128

1. 概 述

彩色摄影是一种通过光化学或物理变化获得在形态、影调和色彩等方面与被摄体相似的照相影像的摄影方法。所谓照相影像指记录在相纸或胶片上由化学物质所组成具有一定耐久性的影像。它的过程非常复杂，涉及到物理学、生理物理学、化学和精细化工学等各个方面。本条目将对彩色摄影的工作原理、发展过程、所使用的感光材料及其加工方法等作简要的介绍。

摄影的目的是要获得与被摄景物相似的摹本，使人在观看时能获得与观看原景物时所造成的相同印象。由于受到许多条件的限制，不可能通过摄影得到在物理量上完全与原景物相同的照相影像，只能得到一张在心理感觉上与原景物相似的摹本，这不仅是由于摄影时把三维空间的景物变成了二维空间的平面图像，而且无论在反射条件下观看的照片或透射条件下观赏的影片或幻灯片等，其亮度水平和影像细部的亮度分布范围，均难以达到与原景物相同的水平。在色彩表达方面，也由于受到感光材料本身存在的难以克服的缺点，也只能达到在感觉上相似的效果。好在对于一般摄影者来说，并不要求彩色片忠实地还原被摄体的色彩，而是希望得到经过美化的色彩再现。因此，在设计彩色片产品时，既要考虑色彩还原的真实性，又要解决其美化效果。

照相影像的技术质量主要表现在其形态、影调、细部、色彩和结构匀细程度等5个方面。影像的形态应与原景物相似，不能变形；各相应点的亮度分布需与被摄体相对应；被摄体的细致结构应充分表现，以便产生必要的质感；应具有既真实又优美的色彩还原；此外，还要求影像的结构匀细，避免产生粗糙不适的感觉。

2. 发展简史[1]

摄影术诞生于1839年，是从黑白片开始的。黑白摄影不能记录和摹演景物的色彩。只能传递被摄体的明暗层次，把景物中的各种颜色按亮度的大小，在照片上与之相对应的位置产生明暗不同的消色影像(黑、白和深浅不同的灰色)。因此，黑白摄影是靠对景物亮度的摹演构成影像的，它不能传递色彩信息，所得到的是失真的影像。但由于在照相影像中，明暗层次(影调)的表达往往比色彩更为重要。影调真实而无色彩的黑白照片可被人们所接受，但只有色彩而无明暗层次的照片则不能被接受。由于这个缘故，自摄影术问世后，彩色摄影技术未完善前的100多年中，黑白摄影就成为唯一的摄影方法，受到了普遍的欢迎，不仅在此基础上创造和发展了摄影艺术，出现了许多不朽的黑白照相艺术作品，并且在科技领域和人们社会活动中起到了重要作用。摄影术的发明被誉为传播文化艺术手段的一个里程碑，是世界上重大发明之一。

黑白摄影把色彩丰富的自然景物记录成为灰色影像，虽然能通过光与影的调节，构成优美的照相作品，但毕竟由于丢失了色彩信息，像色盲者一样把世界看成一片灰茫，失去了许多情趣，也限制了摄影的应用范围。因此，自摄影术诞生后，就有许多人陆续地致力于彩色摄影技术的研究工作。经过了100多年的艰苦奋斗，遭遇了无数的挫折与失败，直到本世纪40年代才建立起了较为完善而便于使用的彩色摄影技术。

由于彩色摄影弥补了黑白摄影不能表现出被摄体颜色的缺点，用其经过美化而又不失为天然色韵味的彩色照片来记录这五彩缤纷的世界，大大地增强了摄影的吸引力，给摄影艺术的发展创造了一片新天地，扩大了摄影技术的应用范围。使彩色摄影逐渐地取代了黑白摄影的地位，成为摄影的主体。在许多国家里，摄影的彩化率已达到90%以上。

现代彩色摄影技术的成就主要归功于感光化学和精细化工的发展。但发明彩色摄影的基础则是由一些物理学家们所奠定的。这是由于需要先了解色彩的本质及弄清产生色彩的根源后，才能够有效地研究记录色彩的方法。现在已明确色彩是人的视觉系统对可见光中不同波长刺激的反应。构成色彩的基本因素是光(客观存在)与视觉系统(主观响应)，没有光便不会有色，但没有视觉器官也不会有色的感觉。这种认识是通过早期的许多科学家的研究结果逐渐成立的。远在1611年，物理学家多米尼斯(A. D. Dominis)就曾提出红、绿、紫是三原色，可以用来组成各种颜色。著名的物理学家牛顿(Isaac Newton)对光学研究所作的贡献则更为重要，他在寻求克服光学仪器中(特别是望远镜)所出现的奇怪彩色镶边的过程中，于1666年发现阳光可以色散成一个彩色的光谱，并且又能把光谱合并成白光。从而认识到白光是最复杂的光，由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种色光所组成，并且认识到物体的颜色是由于对白光的选择吸收或反射所引起的。物体呈现白色、彩色或黑色是由于它们对所照射的白光全部、局部选择或反射多少所造成的。牛顿的发现首先受到印刷业的重视。布隆(J. L. Blon)用光谱的七色油墨漫染一套铜版印出了彩色版画。经过不断地研究，他在1722年总结说："所有的彩色都可以用红、黄、蓝三种油墨的铜版复制出来。"也有人提出过其他三原色的组合。1792年万希(C. E. Wünsch)经过大量的试验之后，提出以红、绿、蓝-紫作为三原色。1802年汤马斯·杨(Thomas Young)提出了同样的三原色，把颜色是发生在眼睛内的一种感觉，而不是光波的内在性质这一概念向前推进了一步。他提出视网膜中含有3种感光体，分别感受红、绿、蓝三原色光中的一种。色觉是感光体受到不同刺激时产生的，红、绿两感光体同时受刺激时得到黄色的感觉。蓝、绿感光体同时受刺激时得到青色的感觉。红、蓝感光体同时受刺激时得到品红色的感觉。三色同时受到等量刺激时便产生了白色的感觉(见彩页图

1)。后来，这个设想被德国赫姆霍尔兹（H. V. Helholtz）和英国马克斯威尔（J. C. Maxwell）所接受并作了进一步的发展。形成了杨-赫姆霍尔兹三色理论。

1861年马克斯威尔与舒汤（T. Sutton）合作，用照相方法演示了可以用红、绿、蓝作为三原色来形成彩色投影影像。舒汤分别用红、绿、蓝三色滤光镜放在照相机镜头前摄制了3张底片，再将之印成3张正片。然后将这些正片分别放入3台幻灯机中，通过拍摄时各个画幅所采用的滤光镜将它们投影到屏幕上。当这3个不同颜色的影像重合时，就可以获得与原景物色彩相似的彩色影像（见彩页图2）。这是一个具有经典意义的试验，对视觉三原色理论是一个有力的支持。伊凡（R. M. Evans）在评述这个实验时认为“在用摄影学的新技术来证明杨的关于三原色本质这一老的理论方面，马克斯威尔的聪明才智，加上舒汤在透镜及摄影学上的知识，使彩色照相的发明推前了大约20年”。

应该指出，马克斯威尔试验的成功带有侥幸的巧合性。因为在他们进行实验的时期（1855～1861年），全色片尚未问世。他们采用的是只感受蓝、紫光的色盲片，不具有感受红、绿光的能力。因此，使人们对实验的结果感到迷惑不解。后来伊凡重复了这个试验发现马克斯威尔所用的滤光镜都能通过短于430nm的蓝区和紫外区的光，所摄的彩色条格绸带的红色有很高的紫外反射率。因此，所得到的是完全由短波辐射曝光的底片。

马克斯威尔的示范实验启发了许多彩色摄影方法的探索者们，在随后的年代里，研究出了许多用加色原理获得彩色影像的方法。其中以法国豪龙（Hauron）最为活跃，对发展彩色摄影技术起到了较大的作用。曾被弗里德曼（J. S. Friedman）誉为当代彩色照相的真正奠基者。从1862年起相继地提出了好几种重要的彩色摄影系统，曾写过许多有新见解的论文。率先发明了只需经过一次曝光就可以使位于滤光片后面的3张胶片，产生3个分色底片的三色照相机。改变了过去用多机或多次曝光的原始方法。这种方法成为后来发展这类照相系统的依据。他提出的彩色微点滤光法导致了后来杜翡和鲁米尔的彩屏法的诞生。此外他还设计了三重叠加（tripack）摄影法，把3张分别对蓝、黄、红敏感的透明干版，按顺序叠合在一起，产生了不用滤光镜只经一次曝光即可得到3张分色负片的方法。虽然由于受到当时光谱增感技术的限制，未能在商业上采用，但却对减色感光材料的研究起到了启发的作用。

另一值得注意的是科伦（Collen）的工作，他提出了用3种感色性不同的乳剂分层叠涂在片基上，经一次曝光获得分色负像，并将之转换成正像的设想。这种设想预示着现代银漂法彩色片的诞生。科伦承认当时要实现这种设想有实际的困难，只有在化学家们研究出所需要的材料后，这种设想才能变成现实。科伦的预见是正确的，化学确实是组成现代彩色照相技术的许多学科中的一个最主要的学科。彩色照相材料本身就是化学工业的产品。在制作彩色照片过程中要经历一系列错综复杂的化学反应，曝光时由于光化反应，在卤化银乳剂中产生了潜影。其后续的一系列加工化学反应都是在此基础上进行的。所得到的彩色照片的影调和色彩也是由于经化学反应后生成的黄、品红、青三种染料量的多少所决定的。

3. 原 理

彩色摄影可分为加色法和减色法两大体系。两个体系的成色方法不同，前者侧重于运用物理手段，而减色法则完全靠化学反应。但它们都必须经历色的分解与色的合成两个步骤。色的分解是将被摄体的各种颜色分解为组成它们的红、绿、蓝三原色，并按其强弱分别记录在胶片上。色的合成则是将景物中各种颜色按所含有的三原色光的组分综合起来，使色彩得以再现。加色法采用三原色滤色片来进行分色，减色法的分色过程则是运用3种感色性不同的乳剂叠涂在同一片基上来完成的。两种体系在色的合成方法上有很大的差异，加色法是利用色光相加的原理，直接用分色正像分别对红、绿、蓝三原色光进行调制后，将它们相加以产生各种颜色。减色法的色彩则是利用减色效应的原理，用黄、品红、青三种染料组成的分色正像叠加在一起，分别从白光中减去蓝、绿、红获得的。在彩色摄影中称黄、品红、青为三补色或减原色（见彩页图3）。

除了上述两种彩色照相体系外，历史上还出现过利用光的干涉原理获得彩色照片的方法。1891年李普曼（G. Lippman）采用了光波在极细的卤化银微粒层中产生干涉现象的方法，做出了稳定的彩色照片。光波从干版的背面穿过乳剂层，被与乳剂面紧紧接触的水银层所反射，反射光波与入射光波相互作用发生干涉现象，产生了一组组的驻波。驻波的节点（振幅为零的点）之间的距离为入射光波长的一半，不同波长入射光的节点间距各不相同。节点处光能为零，不产生潜影。而在驻波的反节点（最大振幅点）处光的能量最大，在其附近能产生潜影，显影后产生间距不同的银薄层，银层间距随入射光的波长（颜色）而异；影像的红色部分的间距最大，紫色部分则为最小。经定影后，背面涂以光吸收层，即成为彩色照片。当用垂直于干版的白光观看时，通过相反的过程使被摄体的颜色得以再现。这种方法是直接记录景物中各种颜色的波长使色彩再现的，故称为直接法。直接法可以得到美好的彩色照片。但由于李普曼乳剂感光度非常低，使用也很不方便，故未能推广应用。

3.1. 加色法

继马克斯威尔实验以后，许多人在他的实验基础上发展了加色法摄影技术。1873年，德国人沃格尔（H. W.

Vogel）发现了某些染料对卤化银的光谱增感作用，促使能感受蓝、绿光的正色片和能感受蓝、绿、红光全色片的出现。为彩色摄影技术提供了不可缺少的基础，也使加色法摄影技术在此基础上得到了发展。研究出了几十种用加色法原理获得彩色影像的方法，有的方法至今仍有一定的使用价值。

归纳起来，加色法照相技术可以分为5类。

（1）三底法　是马克斯威尔所采用的原始方法，但在照相机的设计上有很多创新。出现了一些只须一次曝光就可以获得3张底片的三色照相机。其中以豪龙、埃维斯（F. E. Ives）和克罗斯（Cros）等人所发明的三色照相机，具有各自的特点，受到了重视。

三底法彩色摄影的设备复杂，操作不便，而且3个影像不易重合，画面边缘会产生色彩交错的现象，因此，未能被大量采用。但三色照相机的光学设计对后来分色摄影机的发展具有重要的参考价值。

在加色法发展的过程中，人们曾发现蓝光对色彩的贡献较小，故也曾出现过一些用红、绿两种原色光相加产生彩色电影影像的简化方法。

（2）折影法（opticolor）　拍摄时，使景物的光线通过特殊镜头内的折光设备，使之分为3束，分别通过三原色滤光镜，使在一个画幅内同时形成三个小画面。放映时须用类似摄影时所用的特殊镜头，使白光通过每个画幅的3个影像再经过滤光镜和聚光机构使之叠合，形成一张彩色影像。美国物理学家理查德·汤马斯在20世纪40年代发明的汤美色（Thomas color）即属于此类。

（3）彩屏法（mosaic screen）　原理是在胶片片基上自带极细微的三原色滤光镜（色点）。这些色点微小而密集，肉眼不能分辨。光线透过这些相邻的红、绿、蓝色点射达肉眼时，感觉不出是3种分开的颜色，而是混合后的白色或淡灰色。当涂在这种片基上的全色感光乳剂通过片基上这些色点曝光并显影后，银将沉积在有光透过的各个色点下面。每个色点后面的负像密度将相当于该色点所透过的原色光的能量，而这一能量又取决于景物中在该点处的色彩和亮度。经反转冲洗所获得的正像，其每点上的密度与负像中该点的密度相反，回到了与原景物明暗相一致的状态。在观察时，每点正像透射与原景物中相对应的原色光。经人的视觉系统对画面内所有色点透过的三原色光的综合作用，便得到了一张与原景物相似的彩色透明片。

最初，彩屏是用淀粉微粒（直径约0.025mm），分别染成蓝、绿、红三色后，在粘合剂中混匀，并涂在片基上制成的，$1in^2$（即$6.452cm^2$）中大约含40万个滤光点。由于淀粉颗粒的分布是不规则的，难免会结块，得到的影像非常粗糙。后来采用了印刷的方法，由交替地印上蓝、绿线，再以垂直角度叠印上红线，使片基的表面被分成蓝、绿、红微区。$1in^2$（即$6.452cm^2$）中约有100万个这样的滤光点。这种方法也称为线屏法，所得到的影像质量比前者有明显的改进。1934年英国杜翡公司推出的16mm杜翡彩色电影胶片（Dufaycolor）以及1976年美国波拉公司推出的波拉维申（Polavision）彩色一步成像电影胶片，以及后来该公司生产的波拉一步成像彩色幻灯片CS35（Polachrome instant color slide film）都是用这种方法并经改进后制成的（见摄影　4. 直接成像彩色摄影）。

（4）微柱法（lenticular process）　片基背面被压成很小的微柱形，乳剂涂布在这些微小透镜所组成的屏幕后面。拍摄时，在镜头的结点平面加一块与柱平行的红、绿、蓝带状滤光镜，从片基面对黑白胶片进行曝光。由于微柱镜在不同位置使红、绿、蓝光聚焦，就会随着带状滤光镜所透过三色光的强弱形成并列的潜影带，通过反转冲洗形成由银组成的正像。放映时采用与摄影完全相同的原色滤光镜，经旋转调整，使之与摄影时所处的状态完全重合，就会在银幕上重现与原景物相似的彩色影像。虽然这种方法在操作上比较简单，但无论在摄影或放映时，光的利用率很低。其清晰度受微柱的大小所限制，而且还须有非常精密的光学系统才能得到优良的色彩再现。

（5）其他　除上述的各类方法外，还曾出现过利用人的视觉暂留原理获得彩色影像的方法。此法是用滤光镜转盘与蓝、绿、红3个分色正像配合，以3倍于通常放映速度顺序投影在银幕上。由于3个原色影像的更换比视觉暂留时间要短，使它们通过视觉暂留现象使三色影像在视网膜上叠加而得到彩色的感觉。20世纪70年代，美国航空航天局的测量员曾用这一相对古老的方法，从月球上传来了第一个彩色画面。

加色法的特点是用黑白感光乳剂，胶片的制造和冲洗都比较简单，所以很有吸引力，但即使是最佳的设计，也具有以下的共同缺点：加色法摄取影像时都需采用三色滤光镜或采用分光机构进行色的分解；使射至卤化银乳剂的光量大为减弱，降低了胶片的有效感光度；更重要的是观看时，由于每个原色滤光镜都只能透过1/3的光，使透过影像的光减弱了2/3以上，影像的色彩和影调都会因之而变得灰暗；而且它只能制成透射影像，而不能作成反射照片；除此之外，加色法组成影像的象素为蓝、绿、红三色元横向排列，占有较大的空间，信息容量较小，难以提高影像的清晰度。在高倍放大时就会显出粗糙的影像结构。因此，尽管在发展加色法摄影过程中，大量摄影科技人员付出了艰辛的劳动，贡献了他们的聪明才智，并经过100多年的探索与研究，虽然先后曾研究出了400余种彩色摄影的方法，但由于受到当时的科技水平，尤其是化学水平所限，始终未能找出一种操作简便，价格合理，质量令人满意的方法。著名的摄影科学家斯彭塞尔（D. A. Spencer）在20世纪30年代，总结彩色摄影发展历史时，曾这样说："彩色照相的历史是一部充满辛酸的读物，是在不具备其诞生的条件下超前的研究项目，是

一部在黑暗中颠簸起伏、艰难向前的航船，在茫茫的大海中被乐观的水手们驾驶的历史。”

在评价加色法彩色摄影技术时，应看到它对以后彩色摄影技术发展所起的重要启示作用。例如现代的彩色电视全都是用加色原理摄取和显示彩色图像的。摄像机的分色方式与过去的一次彩色照相机基本相同，图像显示则采用了与彩屏法相似的技术。在显像管外表面的内侧涂了规则排列的、能激发出红、绿、蓝三色的磷光微点，它们在分别受到 3 个电子枪扫描时，便激发出相应的色光。彩色电视与加色法照相的不同之处在于其中间过程要经过一系列复杂的光电转换及电子处理过程。

此外，用加色法摄影的分光方法来摄取分色底片，与用减色法制成正片的方法相结合，对彩色摄影发展也起到一定的作用。1932 年美国出现的三色染印法（特艺色）就是这两种方法相结合的产物（见 8.1.）。特艺色电影具有色彩鲜艳、色耐久性好的特点。这种技术的出现为 30 年代至 50 年代电影的繁荣立下了不可磨灭的功绩。

3.2. 减色法

加色法彩色摄影主要依靠的是物理和光学机械技术，除了黑白片所涉及的化学内容外，在色的形成上未采用更多的化学手段。减色法彩色摄影是靠成像过程中一系列化学反应为基础的，其原理是用三原色的补色（黄、品红、青）染料的减色效应。分别控制透过（或反射）画面各部分的红、绿、蓝三原色光，从而获得各种颜色影像，其基本原理如彩页图 4 所示。从图中可以看出，减色法中的黄色染料能透过白光中的红光与绿光；品红染料能透过蓝光与红光；青染料可透过蓝光和绿光。两种染料叠合时可得到相应的原色光，如品红与黄染料相叠合（混合），由于它们分别吸收了白光中的绿光与蓝光，透过了红光，得到了红色；同理，品红与青染料混合可得到蓝色；青染料与黄染料混合则可得到绿色；3 种染料等比例混合时则由于三原色光同时被吸收得到了黑色或灰色。3 种补色染料能分别透过或反射可见光的 2/3，在光的利用率上比加色法要优越。减色法可将三补色分色影像分为 3 层叠加在一起，在白光下观察时，各种染料以不同比例的组合对白光进行调制，以获得与原景物相似的彩色影像。可以看出，减色法构成各种色彩的象素是垂直排列的，所占的横向空间较小，与加色法相比，有较大的信息容量，其影像结构也较细致。

常见的减色法可分为显影偶合法、银漂法、扩散转移法和染印法 4 种。

（1）显影偶合法　是将红、绿、蓝三种感色性不同的乳剂分别涂在片基（或纸基）上的多层胶片，曝光后在显影过程中利用成色剂与显影剂的氧化物的偶合作用，生成与各层所感受原色光成补色的染料。

最常用的多层彩色片是将黄、品红、青 3 种成色剂分别预先加在各相应的乳剂层中，称为内偶法。另一种多层彩色片则是将成色剂加入显影液中，显影时与显影剂一起渗入乳剂层中，分层发生偶合作用产生相应的减色染料。这种方法叫做外偶法。外偶法由于操作极为复杂，难以普及。目前世界上只有有数的几家专业店有此项服务业务，故其使用面不大，但以其色彩质量最佳，仍为一些对质量有特殊要求的专业摄影者所采用。

（2）银漂法　乳剂中不含有成色剂，而是直接将黄、品红、青 3 种染料分别加到蓝、绿、红 3 个相应的感色层中，曝光后在加工的过程中，按还原银量的多少相应地将染料漂白，由剩余的染料组成影像（见 8.2.）。

（3）扩散转移法　在负片中加有染料与显影剂结合在一起的物质，显影时，曝光部分的染料——显影剂分子发生氧化而固定在负片上，未曝光部分的染料——显影剂分子能扩散到与负片叠合在一起的正片中，从而形成正像。这种方法在一步彩色成像中应用（见摄影　4. 直接成像彩色摄影）。

（4）染印法　不用成色剂，而是利用红、绿、蓝 3 个分色模片，采用印刷的方法，将 3 种补色染料顺序叠印在片基上（见 8.1.）。

与加色法相比，减色法具有设备简单、使用方便，在拍摄和观赏时，光利用率高以及影像质量好等优点，故现代彩色摄影采用的基本上都是减色法系统。减色法彩色影像是靠化学反应形成的。减色法彩色摄影的发展史，实质上就是彩色胶片发展的历史。

4. 多层彩色感光材料的构造与组成

4.1. 构　造

目前彩色摄影使用最多的是内偶式多层感光材料，它的特点是靠感色性不同的 3 种感光乳剂分别记录景物中三原色光的成分，用各感色层中所含的成色剂产生所需要的补色染料。因此，在乳剂层中除了含有感光剂——卤化银外，还含有增感染料、成色剂和许多能改善胶片性能的补加剂。

多层彩色片的涂层结构非常复杂，各感色层的涂布顺序及层数多少随胶片品种的不同而异。图 5 绘出了 3 种常用多层片的涂层结构。

从图中可看出，3 种不同用途的感光材料感色层的排列顺序及含有的乳剂层数各不相同；彩色负片乳剂层的排列顺序是感蓝层在最上面，然后依次为感绿层和感红层。由于 3 种感色性不同的卤化银乳剂层都对蓝光敏感。为了防止蓝光投射到感绿和感红层，在感蓝层与感绿层之间涂有由胶体银所组成的黄滤光层，用以滤去蓝、紫光，只有绿光和红光可以透过，使感绿层和感红层分别曝光，达到分色的目的（见图 6）。这是一种不理想的，但又是典型的排列方式。因为彩色片的性能和成像质量与

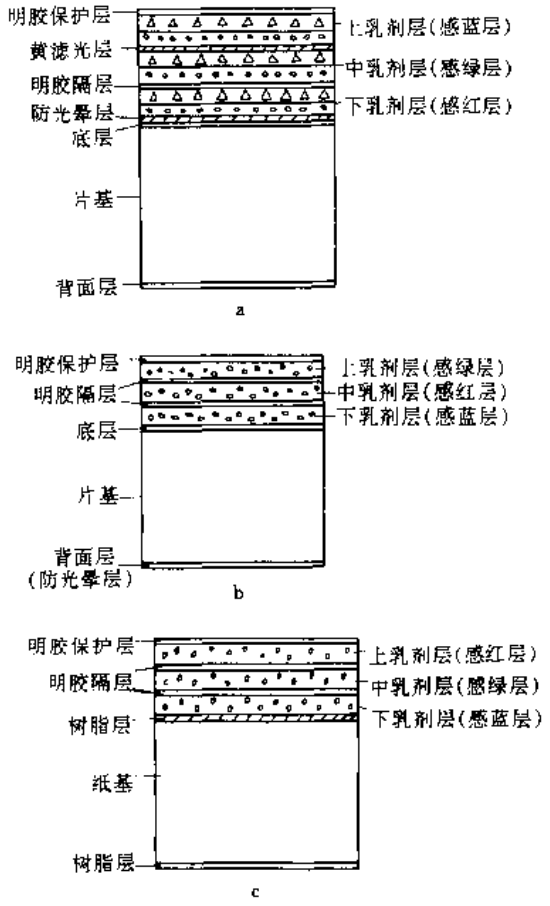


图 5 多层彩色感光材料的基本结构
a. 负片；b. 电影正片；c. 彩色相纸

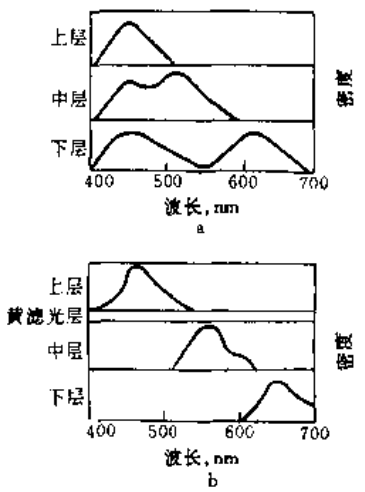


图 6 多层彩色片三感色层的光谱敏感曲线
a. 分层感色性；b. 有效感色性

乳剂层的排列顺序有密切关系。最上层乳剂，由于直接接受由光调制系统——镜头或底片所传递的光学影像，不会由于光的散射使清晰度降低。并且由于上层所接受的曝光量较大，它的感光度可以低于中、下层乳剂。在制备时，卤化银晶体尺寸可以较细，排在下面的各乳剂层，由于经过上面的乳剂层对光的散射与吸收，使构成影像的光受到不同程度的减弱与漫延，使影像清晰度有所降低。此外，为了使中、下层乳剂具有与上层相同的有效感光度，它们的感光度必须比上层要高，常达 4 倍以上。为此，下层乳剂可能需采用较粗的卤化银晶体，它们的颗粒度也会比上层要大。

人的视觉器官对绿色光最为敏感，有较大的分辨率。在彩色影像中能给人以更多的信息，对影像清晰度和颗粒性起着决定性的作用。一些作者认为在构成影像清晰度的因素中，绿色占 65%，红色占 25%，黄色只占 10%。对颗粒度的感觉也有类似的关系。试验说明，感色层自上到下按绿、红、蓝或红、绿、蓝顺序排列比按蓝、绿、红排列的负片和正片，它们的分辨率分别要高 3 倍和 2 倍左右。因此，乳剂层的理想排列顺序应将感绿层排在最上面，感蓝层排在最下层。但由于 3 种乳剂层都能感受蓝光，如将感绿层排在最上面，势必会在感绿光的同时也感受蓝光，造成分色不清，使色彩混淆的后果。因此，对于彩色负片、反转片以及对分色性能要求较高的彩色中间片等类型的胶片，它们的乳剂层都是自上而下按感蓝、感绿和感红的顺序排列的。

彩色负片的涂布层数也较多，从图 5a 可看出，每种感色层均含有两个以上的乳剂层。此外还涂有一些起辅助作用的中间层、表面层和背面层。为了使彩色负片有足够大的宽容度以适应摄影曝光的要求，各感色层均含有高感和低感两个乳剂层。为了保证胶片的感光度，高感乳剂涂布在低感乳剂的上面，以便更有效地利用光能。高感乳剂能感受较弱的光，所生成的密度（即光密度，下同。见摄影 1. 综述）处于特性曲线的趾部；低感乳剂则感受景物中较亮的部分，因此特性曲线上半部分的密度主要由低感乳剂所生成。两种乳剂的结合使特性曲线的直线部分得以延长，增大了胶片的曝光宽容度。

进入 80 年代以来，许多优质彩色负片，每种感色层采用了高、中、低 3 种感光度的乳剂分 3 层涂布，使胶片的颗粒度、宽容度和质感均有进一步改善，其涂布的总层数（包括各种辅助层）多达 15 层。由于光在乳剂层中的扩散范围随乳剂厚度的增加而扩大，使影像清晰度降低。因此，涂层虽然增多，但其总厚度则不能随之而增大。厚的涂层还有降低胶片的韧性，增加加工药液消耗量，延长冲洗和干燥时间以及带出更多的加工药液，增大了环保的压力等弊病。

现代的多层挤压涂布技术为彩色胶片的发展提供了不可缺少的重要条件，它以其极为精密的工艺设施和控制技术保证了厚度仅为 1～2μm 薄层的均匀涂布。使多层彩色负片虽然涂布层数大量增加，但乳剂层的总厚度不仅没有增大，比早期涂层较少的彩色负片还要薄些（早期彩色负片乳剂层的总厚度约为 27μm 左右，而现代的

彩色负片涂布总厚度约在 20μm 左右，与黑白负片乳剂层的厚度已相接近)。此外，现代的挤压涂布和落帘涂布工艺还大大地提高了生产率，涂布速度可达 300m/min，一次可涂 6～12 层，甚至更多的涂层。能将 15～20ml. 的液体均匀地涂布在 1m² 的面积上[12]。从这里体现了胶片工业确实是一种极为精密的化学工业。

彩色正片的结构不像负片那样复杂。主要原因是它们的使用条件比负片简单，正片与相纸所接受的光信息是来自彩色底片对印片光源的调制，不像负片那样需要较大的宽容度和较高的感光度。使用条件决定了对正片性能的要求，也相应地决定了它们的涂层结构。

从图 5b 和 5c 中可看出正性彩色感光材料的 3 种感色性乳剂都是单层涂布的。它们的排列顺序与负片也不相同，电影正片是将感绿层排在最上层，感蓝层放在最下层；彩色相纸则将感红层置于上层，是由于品红染料的光稳定性差，易于发生色变。感蓝层也是放在最下层。这类排列方式被称为倒型排列。这种排列顺序主要是从改善清晰度的角度考虑的。在现代彩色相纸中都配置了效率较高的紫外线吸收层，目的是吸收光照射中的紫外线，延缓品红染料和黄染料的光褪色现象。

要采用倒型结构的关键技术，是要摆脱蓝光对感绿层和感红层的干扰。为此，上面两层采用了对蓝光不甚敏感的微粒氯、溴化银乳剂，经过光谱增感后，使对绿光和红光的敏感度大幅度上升。加上所用的增感染料能降低卤化银对蓝光的敏感性，使它们对绿、红光的敏感度比对蓝光的敏感度高达 10 倍以上。通过对曝光量适当地控制，就可以使上两层分别只感绿光和红光。只要不过度曝光，蓝光的影响则可忽略不计。处在下面的感蓝乳剂层，采用的是碘、溴化银乳剂，对蓝光较敏感，并还可用监增感染料提高其光敏度，使其敏感度比上、中层乳剂要高达 100 倍左右。所以虽处在最低层，仍能有效地对透过上、中层的蓝光，产生足够的光化作用。

4.2. 组　成

多层内偶法彩色片的技术基础由三个方面所构成。

(a) 能感受全部可见光的卤化银感光乳剂。

(b) 能产生偶合显影作用的彩色显影剂，除了能将曝过光的卤化银晶体还原形成银影外，其氧化物能与成色剂偶合，生成染料。

(c) 能与显影剂氧化物发生偶合作用，生成光谱吸收特性合乎要求的成色剂。

彩色摄影技术的发展与影像质量的提高主要靠这三方面的进展所取得。

4.2.1. 感光乳剂[3]

现代摄影所用的感光材料都是用卤化银晶体(AgCl，AgBr，AgI) 悬浮在明胶中所组成的 (见摄影 2. 黑白摄影)。其中以溴化银应用范围最广，氯化银次之，碘化银一般不单独使用，常与溴化银或氯化银混合使用，其含量只占所用卤化银的 2%～5% (摩尔)。但它却能起到改善感光性能的作用。感光材料的感光度、反差、宽容度和颗粒度等一系列性能，主要取决于卤化银晶体的组分、形态、大小、不同尺寸晶体的分布范围以及敏化处理的方式等因素。

(1) 卤化银晶体　1939 年格尼-莫特(R. W. Gurney and N. F. Mott) 建立了潜影形成理论，后来被发展成为米契尔 (J. W. Mitchell) 理论，为感光化学的研究指出了方向。格尼-莫特理论认为卤化银晶体曝光时所激发出的光电子进入导带后，被该晶体上的敏化中心所吸陷，使之带负电荷，随后卤化银晶体中带正电荷的间隙银离子被敏化中心所吸引，在那里与负电子中和成为银原子。当敏化中心所积累的银原子达到一定数目后，就成为能促使该晶体被还原成银的显影中心。由此可见，曝光过程是以光解银扩大敏化中心的过程。因此，长期以来，对如何增强敏化中心在感光过程中的作用以提高胶片感光度就成了感光化学界集中研究的问题。

提高敏化中心感光效率的处理方法叫做化学增感法，又称为化学成熟，是在乳剂制备过程中，当卤化银晶体定型后，加入某些化学物质以扩大感光中心或增强其俘获光电子的能力。采用的方法有硫增感、还原增感和重金属增感 3 种，常将它们配合使用。半个多世纪以来，在化学增感的研究方面取得了很大的成绩，对照相材料感光度的提高起到了主导作用。

近十多年来，由于结晶化学的发展，使研究重点转到对卤化银晶体形态的研究。开发了一些通过改变晶体形态和结构以提高胶片感光度的新方法。为感光材料的发展开拓了一个新的领域。

传统的感光材料中卤化银晶体多为卵石形，受光照射的面积较小。常通过增大卤化银的体积以提高其感光度。因此，快片的颗粒度比慢片要粗，清晰度也较差。形成了感光度、颗粒度和清晰度三者间相互制约的关系。靠增大卤化银的体积虽能提高感光度，但影像的颗粒变粗，分辨率降低。而且增大卤化银颗粒并不总是能提高其感光度，当颗粒达到一定尺寸时，由于敏化中心的分散使感光度反而下降。因此，长期以来提高感光度的任务就落在化学增感上了。

1982 年柯达公司宣布采用 T 颗粒(tabular grain)的卤化银晶体制造高感彩色片取得了成功，使彩色负片从原来的 ISO 400 一跃而达到了 ISO 1000。开始了感光度向千度级进军的新局面。并且促使原有的产品更新换代，质量上得到了一次飞跃。因此，T 颗粒卤化银的研制成功被认为是自 1936 年考斯洛斯基 (R. Koslowsky) 发明金增感后，在乳剂制备技术中的一个最大的突破。

继此之后，富士公司研究出了双结构晶体，阿克发公

司采用了双晶技术，柯尼卡制出了在立方晶体上潜影集中技术，此外还有一种颇有潜力的晶体外延技术正在开发之中。这些新型晶体的应用使彩色负片感光度分别达到了 ISO 1000、ISO 1600 和 ISO 3200。现正在向 ISO 6400 的目标迈进。这种形势说明了乳剂制备技术已进入到改变晶体形态与结构，以改进感光性能的新阶段。

(2) T 颗粒　T 颗粒又称为扁平状晶体，它的厚度在 0.1～0.3μm 之间，宽度为 0.6～20μm 范围内，宽度与厚度比至少为 8∶1。在质量相等时，T 颗粒的受光面积比传统采用的卤化银的受光面积要大得多，能得到较高的感光度（见图 7）。最近柯达公司又将颗粒的表面改为起伏不平的毛面，进一步增大了其受光面积，缩小颗粒度与感光度的比值。

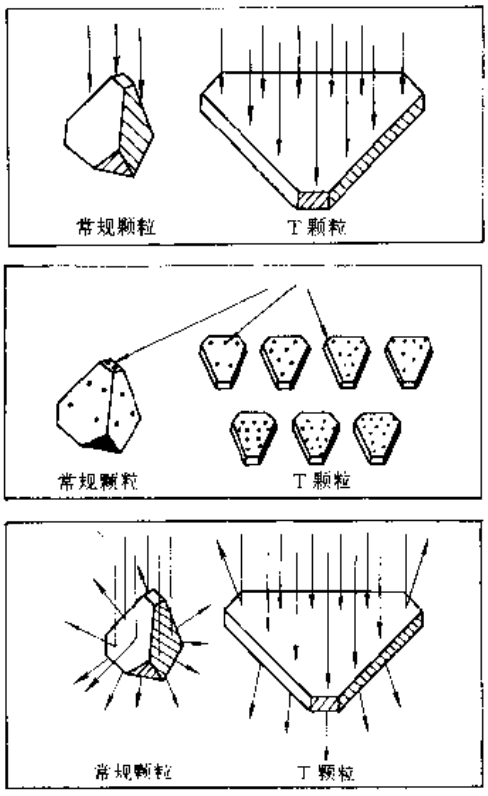


图 7　质量相等的 T 颗粒与常规颗粒的比较

从图 7 中可看出，在卤化银质量相等的情况下，T 颗粒的受光面积比常规颗粒要大得多，曝光时可产生大量的显影中心；根据计算得知，产生一定密度时，颗粒度与显影中心数目成反比。因此，用 T 颗粒制成的乳剂，其颗粒度有所降低。此外，由于 T 颗粒有较大的表平面，且为晶体的 111 面，吸收光谱增感染料的效率较高，等量的卤化银对染料的吸收量比常规乳剂约大 4 倍左右。在使用感蓝增感染料时，可使它对蓝光的光敏度大为提高。在感绿区和感红区进行光谱增感时，增感区的感光度与卤化银本身固有的对蓝光感光度之比，较常规乳剂大得多，可达到 20 倍以上。利用这种特性，可在多层彩色片中省去黄滤色层，有利于感光度的提高。

T 颗粒的出现不仅改变了彩色片的面貌，也促使了所有的黑白感光材料和整个感光材料质量的改进，出现了产品更新换代的热潮，使感光科技达到空前的繁荣。

(3) 核壳乳剂　这种乳剂的概念是 1962 年由克莱因（Klein）和莫伊萨（Moisar）所提出的。这种乳剂的晶体是由内核与外壳两个部分所组成，核与壳之间有明显的界限。根据用途的不同可分为两种类型。一类的内核是经硫、金和还原增感的卤化银晶体，外面为经灰化的卤化银外壳。这类乳剂在曝光时，能破坏晶体表面预置的灰雾中心，使光电子深入内部形成内潜影。在正常情况下，曝过光的卤化银不被显影。故可用以制成直接正性材料。另一类是由含卤化银成分不同的核与壳所构成的晶体，称为双结构晶体，具有提高感光效率的功能，适用于制造高速彩色负片。

卤化银晶体在曝光时产生的光电子大部分被敏化中心所俘获，形成潜影。但也有相当一部分光电子与正空穴复合，降低了感光效率。1983 年富士公司首先利用双结构的晶体，生产了 HR100 和 HR400 两种彩色负片所采用的晶体形状如图 8a 所示；1984 年该公司采用了扁平状的双结构晶体，增大了受光面积，生产出了感光度达 ISO 1600 的超高速彩色负片（图 8b）。

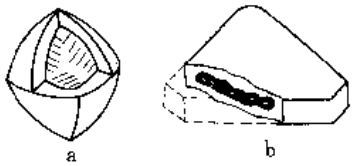


图 8　双层结构 AgX 晶体示意图
a. 用于富士 HR400；b. 用于富士 HR1600

双结构晶体是以含碘量较高的碘、溴化银为内核，以不含碘或含碘量少的溴化银、氯化银为外壳。外壳不含碘，可避免碘对化学增感产生抑制作用；内核含碘量多，能有效地捕获正空穴，提高了光电子在晶体的表面形成潜影的效率。

双结构乳剂的优点是：能提高感光度与颗粒度的比值，制成的胶片有较好的保存性，具有较好的抗压、耐磨性。此外，由于晶体表面含碘量少，缩短了显影诱导期，有利于快速加工。当显影达到内核时，由于碘离子的释出，以其抑制能力可防止染料云粗大。

(4) 单分散卤化银乳剂　这种乳剂采用的是单分散规则的卤化银晶体，即单分散的立方体、八面体和十四面体的晶形。柯尼卡公司生产的 SR 彩色负片系列采用的是晶体大小比较一致的、将晶体的八个角削去的立方形晶体。曝光时使潜影在削角处形成。这种晶体可控制敏化中心的数目，使光电子集中在削角部位，避免了由于敏化

中心过多造成光电子分散，难以形成潜影现象的产生。这种提高潜影效率的方法被称为潜影集中法。

此外，还可以在削去的顶角处，接以不同组分的卤化银，如氯化银，并在其界面上引入亚铊、铅、金等化学增感物质，以形成效率更高的敏化中心。这种措施可以使光的吸收发生在溴化银和碘化银晶面上，潜影则形成在顶角处，不仅可提高感光度，而且由于顶角处的氯化银显影速度较快，可缩短显影时间，有利于快速加工。图 9 绘出了这类晶体的构型。

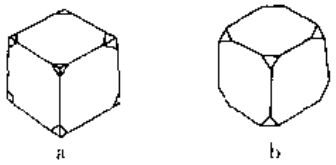


图 9　卤化银的立方晶体
a. 包角晶体；b. 削角晶体

(5) 外延乳剂　外延乳剂是含有两种单个卤化银晶体靠外延连续作用组成复合晶体的乳剂。这种晶体既有组成它的单个晶体的特性，又有两者结合后产生的新性能。如纯碘化银，由于光解时所生成的光电子与正空穴复合速度很快，几乎形不成潜影，故难以单独用它制作乳剂；氯化银晶体对可见光的敏感度很低，也难用以制作感光快的乳剂。但两种晶体结合成为外延 AgCl/AgI 晶体后，却产生了新的特性；这种外延晶体在曝光时，光的吸收由碘化银来完成，而潜影则在氯化银晶体中生成。这种现象的产生是由于碘化银能吸收可见光（吸收峰为 420nm），但碘化银禁带的能级比氯化银高，曝光时产生的光电子就会从碘化银向氯化银迁移，正空穴则留在碘化银之中。此外，由于氯化银的溶解性好，与含硫化合物的反应速度比碘化银快，化学增感就易在氯化银上进行，并形成敏化中心。因此，这种外延晶体就具有了主晶体（AgI）吸收光，在外延晶体（AgCl）上形成潜影的特性。两种晶体的结合产生了非常优异的照相性能。

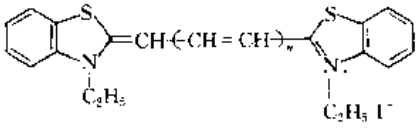
由于碘化银和氯化银的溶解度和还原电势不同，氯化银易于显影，并具有较大的显影速度。因此，可通过显影条件的调整，只让氯化银显影不使碘化银显影，使影像完全由氯化银所还原的银所构成，就会产生颗粒很细的影像。这是由于在外延晶体中氯化银颗粒的尺寸比碘化银主晶体的尺寸要小得多，如主晶体的尺寸为 0.2μm，外延的氯化银晶体约为 0.08μm。由后者所形成的影像颗粒度自然会小得多。

由上述的情况看来，外延乳剂的发展潜力是很大的，可以制出一系列组分不同的外延乳剂。例如可在碘化银主晶体上外延溴化银或碘溴化银晶体，后者的感光度比前者高，保存中的稳定性也较好；也可以碘溴化银为主体构成外延复合晶体，它具有感光度高和显影、定影快的特点。在碘溴化银的 T 颗粒上外延氯化银晶体，可以获得更高的感光度和最大密度。据推测，外延乳剂可提高彩色影像的质量，改进清晰度、降低颗粒度。预计这种乳剂的实际应用，将会使胶片制作技术又一次进入到一个新的境界。无论在改善感光材料的照相性能或者是提高洗印加工效率方面都将会起到重要作用。

4.2.2.　感色性与增感染料

能感受全部可见光的全色性乳剂是一切彩色感光材料的基础。卤化银本身只能感受蓝紫光，其敏感界限在 500nm 附近，需进行光谱增感以扩展其感色范围才能满足彩色摄影的要求。根据格罗图斯-德雷珀(Grotthus and Draper) 光化学反应定律，任何辐射只有被物质吸收时，才能使之发生化学变化，否则光能便无从传递。光谱增感就是利用某些能牢固吸附在卤化银晶体表面的染料，通过染料对绿、红光和红外线的吸收，并将得到的能量传递给卤化银使之感光以达到扩展感色性的目的。

现代照相材料中所采用的增感染料几乎都属于菁类染料（见增感染料），在菁染料的分子内都有一个由次甲基组成的链，两端连接的两个含 N 的杂环基团，(1) 是一个较典型的菁染料的分子结构。



(1)

式中 n 为整数，当 $n=0$ 时，为黄色，对卤化银具有蓝光增感的作用，但由于卤化银本身具有感蓝紫光的性质，因此，只是在某些情况下需要增加乳剂感蓝敏感度时采用。$n=1$ 时为品红色，能吸收绿光使卤化银对光谱的敏感度扩展到波长为 557nm 的绿色波段。$n=2$ 时，染料为青色，能吸收红光，并将能量传递给卤化银，使波长为 650nm 的红光照射时能产生潜影。如将次甲基链继续增长，则可使乳剂的感色范围延伸到红外波段。

对彩色胶片光谱增感染料的选择非常重要。首先应选择适当的增感区，并尽量避免越界增感。此外还需注意乳剂成分比较复杂，有些物质会与增感染料竞争在卤化银晶体表面上的吸附。常有被其他组分，特别是被成色剂解吸而降低增感效率的危险。用于彩色片的增感染料要严格保持其增感倍率，还要保证在保存期保持稳定。因此，从新型增感染料的合成到增感染料的选择，以提高增感倍率，改善增感峰和增感效果的稳定性，仍是彩色片制作领域中的重要课题。

由于增感技术不断地提高，使彩色片的感光度稳步上升，尤其是近十多年来，由于对卤化银结晶制备技术上的突破，感光度的提高更为迅速。图 10 绘出了自 50 年代

到80年代间彩色负片感光度发展的历程，ASA为美国标准感光度单位。可看出，进入80年代后，上升的速度更快。预计到20世纪末，彩色片的感光度可达到ISO 7000。

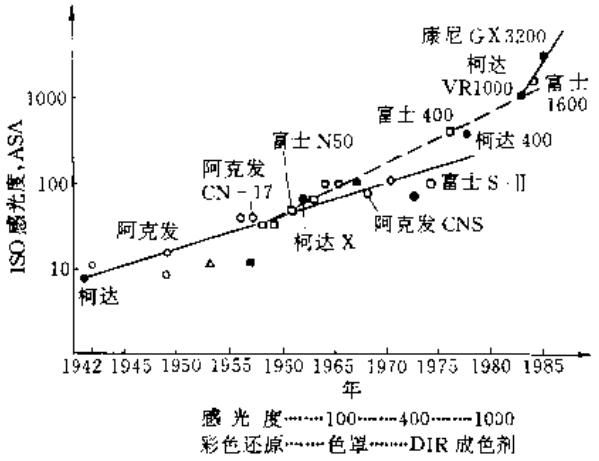


图10 彩色负片感光度的发展

胶片感光度的提高意味着摄影的应用范围会进一步扩大，减少了对价格昂贵的大孔径摄影物镜需求的压力。用配有孔径较小的、简单的照相机就可以在亮度水平较低的条件下拍摄出质量较好的摄影作品。

4.2.3. 成色剂

常用的多层彩色片的彩色影像是在显影过程中形成的。显影剂首先将曝过光的卤化银还原而产生银影，与此同时，显影剂被氧化，生成的氧化物迅速与银影附近的成色剂偶合，产生了一张深浅与银影相对应的染料影像。于是在乳剂层中同时存在着银和染料所组成的两个影像，然后用氧化剂将银影漂去，便获得了纯粹由染料所组成的彩色影像。此过程可用反应式（1）表明。

$$\underset{\text{(曝过光的)}}{\text{溴化银}}+\text{显影剂}\longrightarrow\underset{\text{(银影)}}{\text{银}}+\text{显影剂氧化物}+\text{溴化氢}$$

$$\text{显影剂氧化物}+\text{成色剂}\longrightarrow\underset{\text{(彩色影像)}}{\text{染料}}\qquad(1)$$

$$\text{银影}+\text{氧化剂}\longrightarrow\text{可溶的银盐（被溶去）}$$

可看出，成色剂在彩色影像形成过程中是不可缺少的基本组成部分。它的合成与应用是照相工业和科研的一个重要领域。

彩色片中所使用的成色剂必须满足以下要求。

a. 所生成的染料必须具有理想的光谱吸收范围。生成的黄染料应只吸收蓝光，不吸收红光和绿光；生成的品红染料应只吸收绿光，不吸收红光和蓝光；生成的青染料应只吸收红光，不吸收绿光和蓝光。这样的染料颜色纯正，不产生有害吸收。

b. 能与显影剂氧化物迅速发生高产率的偶合反应，防止显影剂氧化物向外扩散后才能形成染料，致使彩色影像清晰度降低。

c. 各感光层中所含有的成色剂必须位置固定，不能移位窜层。

d. 成色剂加入乳剂中后应不影响乳剂的照相性能和主要物化性能；不解吸增感染料对卤化银的吸附。

此外，生成的染料应不溶于水和各种加工药液；色牢度高，在常温、常湿及光照条件下不褪色；且3种成色剂应相互匹配等一系列严格要求。

因此，长期以来人们对成色剂的研究付出了非常辛勤的劳动。现代彩色影像质量的改进与提高和成色剂研究所取得的丰硕成果是紧密相连的。

由于染料是在反应的第二步形成的，所以这种彩色影像生成方法被称为二级成色显影法。

（1）成色剂的分类

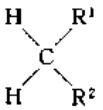
a. 按在胶片中所起的作用分类　可分为主体成色剂和辅助成色剂两大类。主体成色剂是主要构成彩色影像的黄、品红、青成色剂，它们本身应为无色的；辅助成色剂是改进彩色影像质量的、具有各种不同功能的成色剂，故又称为功能性成色剂。如带色罩的成色剂、带显影抑制剂的成色剂及其他具有特殊功能的成色剂。

b. 按偶合当量分类　可分为二当量和四当量两类。前者生成一个染料分子需还原两个银离子，后者需要还原4个银离子。

c. 按分散于乳剂中的方式分类　可分为油溶性和水溶性两类。油溶性成色剂溶于各种酯类中，而水溶性成色剂则溶于碱液中。水溶性成色剂系阿克发彩色系统所采用的。这类成色剂的分子结构中都含有较长的脂肪族链，一般为C_{17}或C_{18}，以防止成色剂在乳剂层中窜动。另外还必须具备一个或两个以上水溶性基团，如—COOH、$-SO_3H$、$-SO_3Na$等。其主要缺点是：使明胶呈碱性，粘度上升，涂布困难；色饱和度和色牢度均较差；能把增感染料从卤化银上解吸下来等。因此，自70年代末开始水溶性成色剂逐渐被油溶性成色剂所替代。

油溶性成色剂的脂肪族链不需很长，一般为C_4～C_6，在结构上具有油溶性基团。优点是：影像染料保护在惰性的“油”中，比较不易褪色且色彩鲜艳；与明胶无相互作用，无粘度上升现象；灰雾及保存性均较好；不解吸增感染料等。缺点为工艺比较复杂，如油珠的分散度对照相性能有很大的影响。

无论是水溶性或油溶性成色剂，虽然它们的化学结构花样繁多，合成的数量数以万计，但实用的成色剂分子中大都含有一个活性亚甲基。因此成色剂的通式可写为：



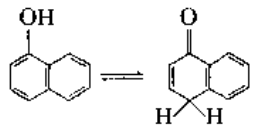
式中R^1和R^2是吸电子基团，由于这些基团的诱导效应

而使亚甲基具有较大的反应活性，在碱性显影液中能解离为阴离子，便于与带正电的显影剂氧化物偶合成为染料，所生成染料的颜色主要由 R^1 和 R^2 的结构决定。因此，黄、品红、青三种成色剂的化学结构各不相同，但对产生同一种颜色的成色剂来说，它们的化学结构的核心部分——发色团大多是相同的。偶合显影过程，化学反应式可用（2）表明。

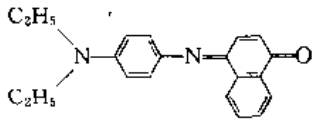


（2）

对于苯酚型成色剂，其结构可为：



亦可认为含有活性亚甲基，偶合后生成茚苯胺染料（2）。

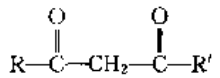


（2）

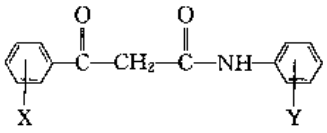
（2）各种成色剂的结构与功能

a. 主体成色剂

（a）黄成色剂　显影时与对苯二胺类显影剂氧化物偶合生成氮甲川染料，染料的光谱吸收范围应在 400～500nm 之间。根据计算机模拟试验吸收峰以 430nm 为佳，但实际上其主吸收峰的位置随片型和胶片制造厂所设计的色彩风格的不同而略有差异，一般都在 450nm 附近。实用的黄成色剂都是开链亚甲基化合物，亚甲基与羰基相接而得到活化，基本结构如下：



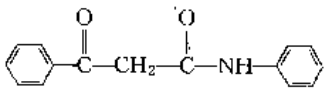
式中 R 可以是烷基、芳基或杂环，R′是芳环或 NHAr。应用最广的黄成色剂是具有各种取代基的苯甲酰基 *N*-乙酰苯胺（3）。



（3）

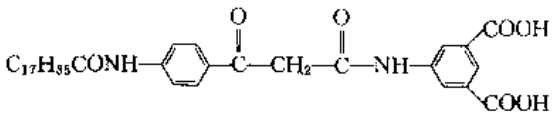
取代基 X 和 Y 在苯环上任何可被取代的位置，它们可以是烷基、烷氧基、卤素等，也可以是芳环。如果它们具有吸电子的能力，则染料的最大吸收峰向短波方向移动；如果是有利于放出电子的基团，吸收峰则向长波方向移动。当 X 和 Y 取代基位于苯环的邻位时，这种影响将更为明显。从下列的化学式中，可看出外偶式、水溶性和油溶性黄成色剂结构的异、同点。

外偶式黄成色剂（4）



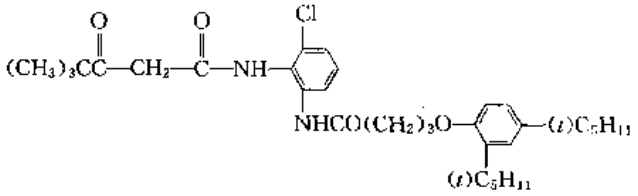
（4）

水溶性黄成色剂（5）



（5）

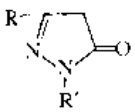
油溶性黄成色剂（6）



（6）

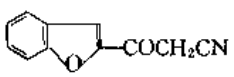
（b）品红成色剂　与彩色显影剂氧化物偶合生成氮甲川染料，其光谱吸收范围应限制在 500～600nm 之间，对于波长短于 500nm 和长于 600nm 的光波不应有所吸收，这样才能保证绿色的优质还原。

现在实用的品红成色剂大多是 5-吡唑啉酮的衍生物（7）。这类成色剂在杂环中含有一个活性亚甲基，具有较高的活性。在内偶法彩色片和外偶法彩色片中都广为使用。是一个结构简单、最早发现的外偶式品红成色剂（8）。



（7）

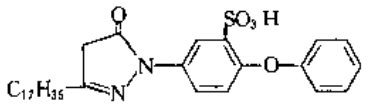
R，R′取代基可含有防扩散性或水溶性基团



（8）

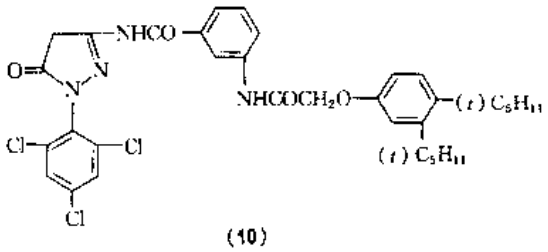
外偶式品红成色剂

R 和 R′被其他基团所取代时，则可构成水溶性品红成色剂（9）和油溶性品红成色剂（10）。



(9)

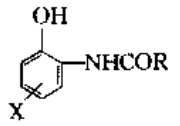
水溶性品红成色剂



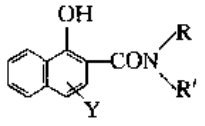
(10)

油溶性品红成色剂

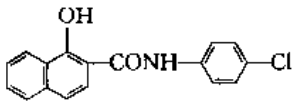
(c) 青成色剂 大都是苯酚和α-萘酚的衍生物，显影时生成青色的茚苯胺染料。应用最广的青成色剂是N-甲酰氨基酚（11）和氨基甲酰基取代的α-萘酚衍生物（12），另外还有外偶式（13）、水溶性（14）、油溶性（15）青成色剂。



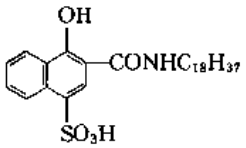
(11)



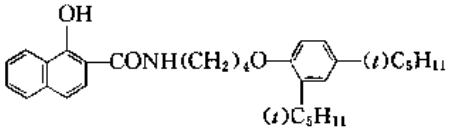
(12)



(13) 外偶式青成色剂



(14) 水溶性青成色剂

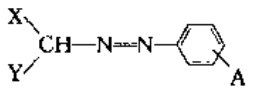


(15) 油溶性青成色剂

b. 功能性成色剂

(a) 带色罩的成色剂 又称马斯克成色剂（Mask coupler）彩色胶片中主体成色剂所形成的黄、品红、青染料，其光谱吸收特性均不够理想。除了黄染料的光谱吸收特性尚好，对蓝光产生主吸收外，对红、绿光的副吸收较少；吡唑酮类成色剂生成的品红染料，除了对绿光产生主吸收外，对蓝光也产生较多的副吸收，从而带上一定的黄色成分；萘酚类成色剂生成的青染料，除了对红光产生主吸收外，还对蓝、绿光产生较多的副吸收，带上橙红色。这些染料的副吸收称为有害吸收。

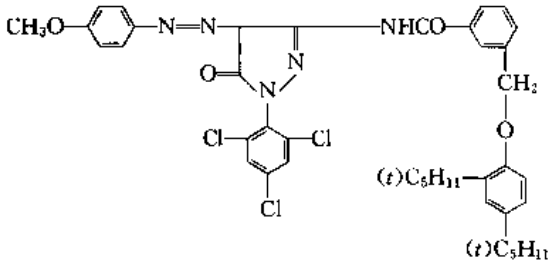
染料的有害吸收量是不固定的，随着染料密度的增大而增多，与染料生成量成正比。因此，有害吸收所造成的偏色，无法在配光校色时消除。柯达公司研究所前所长Vesley T. Hanson Jr. 提出了用有色成色剂固定有害吸收的设想，并于1948年发表了专利。带色罩成色剂是在结构中活性基团位置上预先偶合上一个可成色的偶氮基团（16），使成色剂带上一定的颜色。



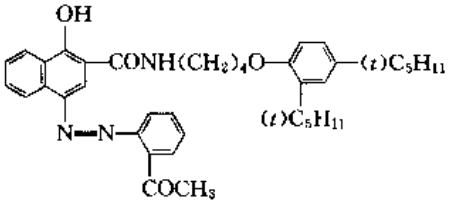
(16)

带色罩成色剂自身所带的颜色应和有害吸收造成的偏色相同，即生成品红染料的成色剂带黄色；生成青染料的成色剂应带橙红色；而生成黄染料的成色剂仍为无色。当乳剂曝光显影时，曝光部分带色罩成色剂的偶氮基脱落而褪色，成色剂部分与显影剂氧化物偶合形成染料，褪去的密度与形成染料后产生染料有害吸收的密度相等，因而使有害吸收得到固定。在印片时，可采用滤光片对画面色彩作统一的校正，消除了有害吸收。

由于用带色罩的成色剂制成的胶片呈橙红色，故只能用于彩色负片和彩色中间片。下面列出了两个带色罩成色剂的化学结构（17）、（18）。



(17)

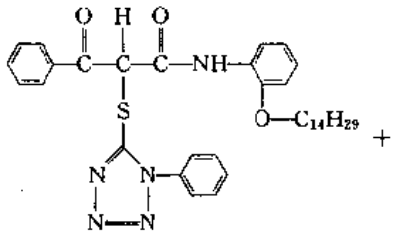


(18)

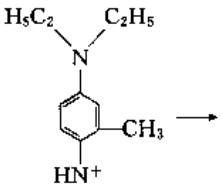
1988年柯达公司研制出了无色马斯克成色剂。在彩色胶片曝光和冲洗之前，它们是无色的。在彩色显影时它们会与彩色显影剂的氧化物反应在非曝光区生成不溶于水的马斯克染料，而在曝光区则生成溶于水的染料被洗去，洗去的量与曝光量成正比。在彩色胶片中达到预定的马斯克效应。与带色罩成色剂相比，无色马斯克成色剂可以充分利用入射光使感光度有所提高。

(b) 显影抑制剂释放成色剂（DIR） 这种成色剂是

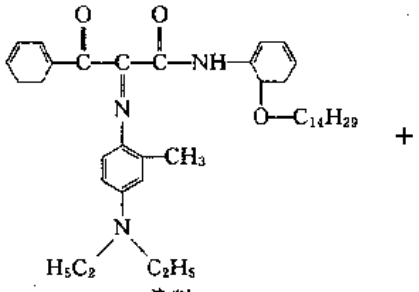
1966 年柯达研究所 C. R. Barr 研究成功的。1972 年开始应用于伊斯曼 I 型彩色负片 5247 中。DIR（development inhibitor releasing coupler）成色剂在其偶合位置接有一个在显影时能脱落下抑制显影作用的基团，如三氮茚或巯基四氮唑等显影抑制剂。其偶合时化学反应如式（3）所示。



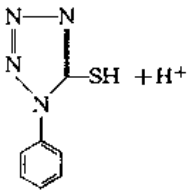
DIR 成色剂



酰二亚胺



染料



1-苯-5-巯基四唑

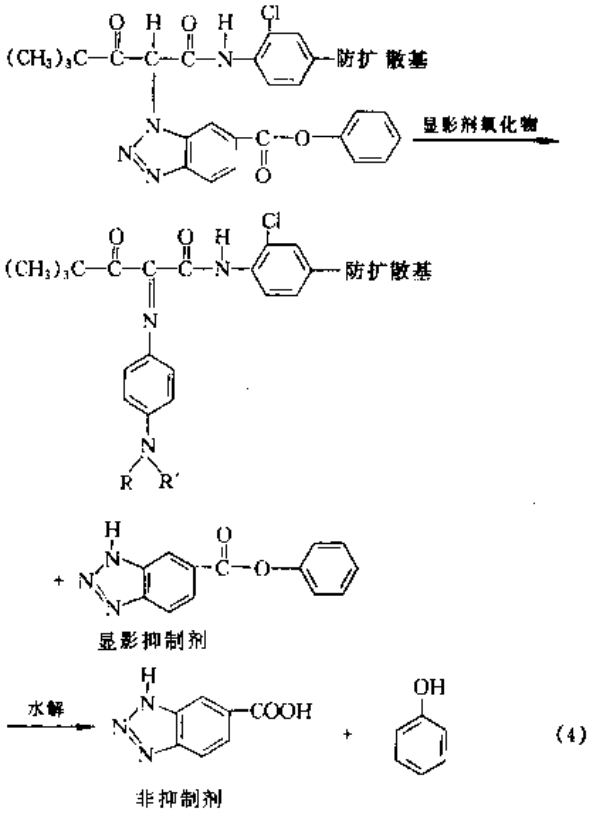
（一种显影抑制剂）

DIR 成色剂在显影时释放出的抑制剂，能抑制显影时颗粒的增大，因此控制了银粒周围形成的染料云的大小。使影像颗粒度有所降低，影像边缘清晰度有所提高。但对色彩质量没有什么改进。

（c）超 DIR 成色剂　是一种水解型显影抑制成色剂。一般 DIR 成色剂释出的抑制基团扩散进入加工溶液后，由于浓度不断增大，会抑制显影速度，影响加工条件的稳定性。超 DIR 成色剂释放出的显影抑制剂，在显影液中会水解成水溶性大的羧酸，而失去显影抑制功能。其反应过程举例见反应式（4）。

这类成色剂在富士超 HR 彩色负片中得到采用。

（d）DIAR 成色剂　一般的 DIR（development inhibitor archimeric releasing coupler）成色剂与彩色显



显影抑制剂

非抑制剂

（4）

影剂的氧化物反应时所释放的显影抑制剂极易被吸附在显影开始点附近，造成减感。另外，由于这种吸附造成扩散距离短产生的层间效应较小，对色彩与影调的改善不明显。

所谓层间效应是指彩色片中感色性不同的乳剂层在显影过程中相互间所产生的影响。显影所产生的抑制剂向相邻层扩散，使邻层相应位置的显影作用得到不同程度的抑制。曝光多的部位产生较多的抑制剂，使邻层相应部位的密度降低以抵消曝光层染料的有害吸收，使色纯度得到改善。图 11 为层间效应的示意图。左侧为单色光

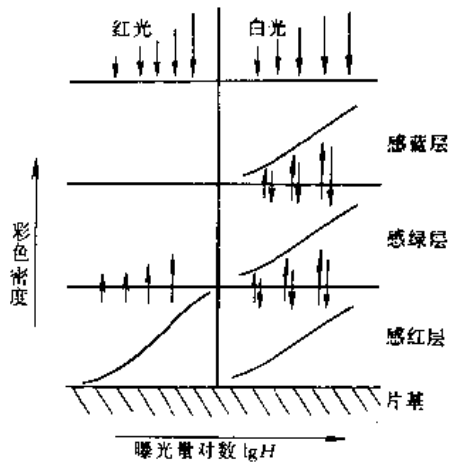
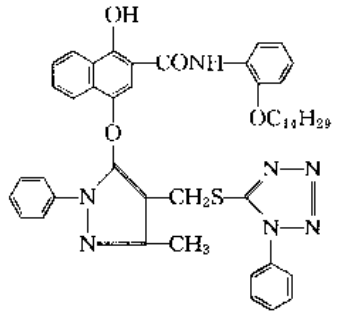


图 11　层间效应示意图

曝光、右侧为白光曝光时的特性曲线。单色光曝光时，由于不受相邻感光层抑制剂的影响，故曲线的反差系数较高，即色反差较高，使色彩更为饱和、明亮。而在白光曝光时，由于三层间相互抑制，故反差较低。有利于充分表现灰色物体的层次。由此可见，增大抑制剂的扩散距离对改善彩色片的质量是十分有利的。

针对上述缺点，近十多年来，各大胶片公司应用各自的技术，成功地开发了间接释放型的DIR成色剂。柯达公司研制成功的DIAR成色剂即是其中一例。

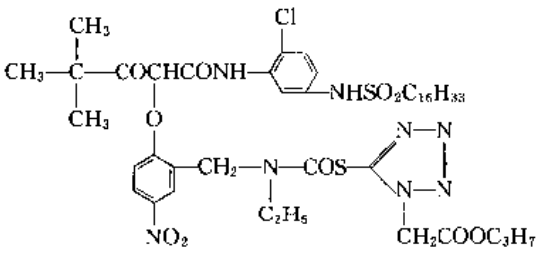
DIAR成色剂是含有定时基的DIR成色剂。它与DIR成色剂的区别是：显影抑制剂通过一个定时基连接到成色剂的活性位上。在彩色显影过程中，当与彩色显影剂的氧化物反应时，定时基与成色剂联接部分的键先发生断裂，第二步是可脱落基团（由定时基与显影抑制剂组成）发生分子内亲核取代反应或电子转移，释放出显影抑制剂。典型的DIAR成色剂结构式（19）。



(19)

通过调节含有定时基的显影抑制剂的扩散性和分子内反应速度，来控制显影抑制剂放出时间和达到的距离。这样可增大层间效应，提高色的饱和度。在新一代柯达埃克塔彩色胶卷和EXR彩色电影负片中采用这种新技术。

(e) 定时超DIR成色剂　柯达公司综合定时型和水解型两类DIR成色剂的优点而设计成的定时超DIR成色剂，其典型结构（20）。它既可控制显影抑制剂释放时间和扩散距离，又可使进入加工液的抑制剂水解成照相惰性物质，而不会影响显影液的显影能力。



(20)

(f) DIRR成色剂 (development inhibitor releaser releasing coupler)[45]这是富士胶片公司开发并已成功地用于富士SHR和丽爱纳(Reala)两代彩色胶卷中的新型DIRR成色剂。其反应过程如图12所示。DIRR成色剂在自身的感光层首先与彩色显影剂的氧化物反应，脱落下释放体，释放体可到达要抑制的全部感光乳剂层，显影开始后发生第二步氧化还原反应而放出显影抑制剂。这类DIRR成色剂对卤化银无吸附性，对显影抑制有高的选择性，能有效地制御层间效应和边缘效应，所以能获得更好的色再现和清晰度。

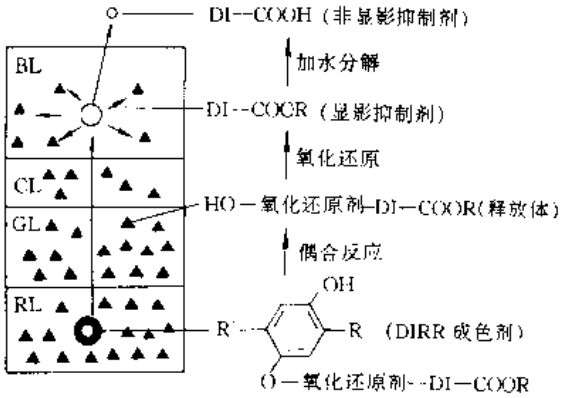
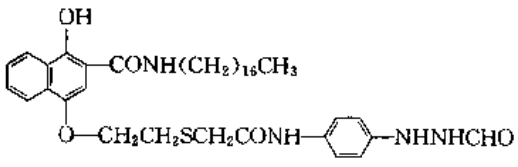


图12　DIRR成色剂的反应过程

(g) DAR成色剂 (development accelerator releasing coupler)　卤化银晶体开始显影的速度是不相同的，先显影的卤化银晶体所生成的显影剂氧化物会损害其相邻部位显影较迟的颗粒上的显影中心，使能被显影的颗粒数量减少而降低了感光度。日本富士公司宣称，在其超高速彩色负片HR-1600中，采用了这种释放影像增强剂的成色剂。显影时DAR成色剂与显影剂氧化物起作用生成染料的同时，释放出增强剂，保护未开始显影的显影中心，使所有的显影中心几乎全部被利用，因而使感光度有所提高。

DAR成色剂中所含的增强剂，由有增强作用部分和控制扩散作用部分构成。作为增强基有肼类、醛类、乙炔类的给电子基团或者以硫酰胺类、硫脲类为代表的硫羰基。据推断，有给电子基团的增强剂可使卤化银晶体得到电子，强化银核；含硫化合物则使卤化银表面形成微小的硫化银。增强剂的扩散性是靠长链脂肪族烃基或导入对卤化银有吸附性的基团来控制。（21）是DAR成色剂的一个实例。



(21)

(h) L成色剂 (latex coupler)　又称聚合型成色剂，是一种高分子化合物，在分子中含有成色剂发色基团的单元。它的防扩散性能好，其高分子骨架具有一般合成高

聚物的成膜特性，能增加涂层的柔韧性能。聚合成色剂的发色团较密集，因此可降低涂层的厚度，提高影像清晰度。富士胶片厂生产的 HR-100 和 HR-400 等系列彩色负片中，使用了用乳胶聚合法制备的 L-成色剂，使清晰度明显的提高。

成色剂的开发、应用与研究是内涵丰富、问题复杂的热门课题，具有很大的发展前途。除了上述类型外，还有许多其他类型的成色剂：如竞争性成色剂、模糊有色成色剂、漂白流出型定时 DIR 成色剂、生成可移动染料的成色剂、多当量成色剂、释放清除剂型成色剂等等。真可谓花样繁多，美不胜收。

彩色感光乳剂中所用的辅加剂与黑白片大致相同。

由于感光科学的进展，促使了彩色胶片不断地更新换代，其感光性能与照相质量都有很大的提高。自 80 年代初开始，10 年内彩色负片的感光度由 ISO 100 上升到 ISO 3200。感光度、颗粒度和清晰度之间的制约关系得到了明显的改善；ISO 100 彩色负片的均方根颗粒度（RMS）由 7 下降至 4 以下（过去认为制造难度很大的 ISO 400 微粒高感彩色负片，其性能、质量已与 ISO 100 的彩色负片相当，国际上已经成为一种常用的胶片）。分辨率由 80 线对/mm 上升至 160 线对/mm；色彩质量已达到相当完美的程度。表 1 列出了世界上主要胶片制造厂 80 年代以后彩色胶卷开发情况[5]。

表 1　80 年代以来彩色胶卷开发情况

公司	出售年份	型号	感光度（ISO）			
柯达	1983	VR	100	200	400	1000
	1986	VR-G	100	200	400	
	1988	Ektar	25	1000		
	1989	Ektar	125			
	1991	Ektar	100			
	1992	Gold Ⅱ	100	200	400	
富士	1983	HR	100	200	400	1600
	1986	SHR	100	200	400	1600
	1989	SHR Ⅰ	100	1600		
		SHG	200	400		
		keala	100			
柯尼卡	1983	SR	100	200		
	1985	SR	80	400	1600	
	1986	SR-V	100	200	3200	
	1989	SRG	100	200	400	3200
阿克发	1983	XR	100	200	400	
	1984	XRS	100	200	400	1000
	1988	XRG	100	200	400	
乐凯	1984	幸福牌	100			
	1985	Ⅰ型	100			
	1988	BR	100			
	1990	BR	400			
	1993	GBR	100			

5. 彩色相纸

摄影的目的是要获得与原景物在形象、影调和色彩上相一致的正像，底片的作用只是获得正像的中间媒介，不供直接观赏之用。要获得令人赏心悦目的彩色照片，除了需要底片具有优等的质量外，彩色相纸的质量与洗印加工的技艺水平也是非常重要的。因此，国际感光工业界对彩色相纸的生产与研究都作了巨大的努力。

自 1937 年阿克发公司试生产出第一批多层彩色相纸开始，半个多世纪以来，世界上有近 30 个厂家生产或试生产过彩色相纸。这些相纸共分 4 个体系。

(1) 阿克发彩色法　相纸的乳剂层中含有与脂肪族化合物或基团相结合、防扩散的水溶性成色剂。

(2) 伊斯曼埃克塔克罗姆体系　涂层中含有油溶性成色剂所组成的彩色感光材料。

(3) 柯达克罗姆法　成色剂为水溶性的，溶解于显影液中，显影时扩散入乳剂层中，与显影剂氧化物偶合生成染料。

(4) 佩鲁兹 (Perutz) 法　不用有机溶剂，将不溶于水的成色剂分散到乳剂层中。

这 4 种彩色相纸系统的色彩质量不同，加工方法也各异，给用户带来很大的不便，也不利于彩色摄影的普及。这种现象一直持续到 70 年代初，各个相纸生产厂家才共同认识到埃克塔系统影像色彩质量最佳，于是都采用了这个彩色相纸系统，加工方法也因此而得到了统一。

对彩色相纸和正性感光材料有以下几点基本要求。

a. 加工过程应简捷，用较短的时间可得到彩色照片。这是由于照片或拷贝的复制量大，顾客或加工部门需及时得到其作品。快速冲洗提高了照片的生产率，对彩色照相的普及有重要的作用。

b. 色牢度高，特别要求有较好的亮稳性，以便摄影作品在存储和展示过程中不致褪色而使影像受到损伤。

c. 色彩艳丽、层次丰富、有较强的质感。

d. 加工废液应减少或不污染环境等。

此外，由于彩色相纸用量大，是感光材料生产单位的一种主要产品。因此改进工艺、降低成本对市场的扩大有着重要的作用。近 20 多年来，彩色相纸都是沿着上述几项要求而进行改进的。

5.1. 乳剂制造技术

在彩色相纸的感光乳剂中，要求卤化银晶体尺寸均匀一致。晶体大小不一，会使影像清晰度和影调受到不同程度的损害。因此，现代彩色相纸所采用的卤化银颗粒的尺寸大多在 0.4μm 左右是大小较一致的立方形晶体。为

了获得这种晶体尺寸，许多厂家都研究出了控制晶体生长速度和形态的技术。例如阿克发公司采用了新型卤化银结晶技术，能控制结晶的过程，当结晶达到所要求的尺寸时，能使其停止生长，形成颗粒均匀、性能稳定的乳剂。

此外，由于采用了二当量成色剂，它的发色率高，降低了银的用量，使现代一般彩色相纸产品中银的含量大多在 $1g/m^2$ 以下，涂层的厚度也随之而减薄，使清晰度、加工速度和冲洗后的干燥速度都因之而有所提高。

1986 年柯达公司首先推出了以氯化银晶体为主体的 2001 彩色相纸，使彩色相纸质量及其加工工艺得到了一次重要的突破，使彩色摄影事业至此进入了一个新的阶段。

5.2. 防褪色技术

彩色照片的色牢度是关系到彩色摄影能否继续发展和能否进一步开拓市场的重要问题。照片褪色不仅会使珍贵的摄影艺术作品难以保存和向后世流传，也会使一般摄影消费者用作留念的生活照片，因失去色彩而令人扫兴。国外摄影界曾因彩色照片迅速褪色的问题向制造厂家提出过抗议。因此，如何提高彩色照片的色牢度就成为感光化学家们多年来致力于研究解决的一个中心问题。

彩色影像染料的褪色可分为亮褪色和暗褪色两种，由于造成它们褪色条件的不同，所经历的化学反应的历程也有很大差异；此外，构成彩色影像的黄、品红、青 3 种染料的色牢度是不相同的。随着照片的使用和保存环境的不同，它们褪色的相对速率也会发生变化。一般说来，品红染料亮褪色的速率最快，因而在光照下长时间陈列的照片会逐渐偏向绿色；青染料暗褪色的速率较快，使在档案中保存的照片和影片变成红褐色。

1990 年 6 月，美国大众摄影杂志公布了当前市场上现有的各种彩色感光材料色牢度试验的大量数据说明了当代彩色相纸作出照片的展示寿命在 11 年至 24 年之间，平均寿命为 15 年。所有被测样品都是品红染料亮褪色速率最快。展示寿命最长的是柯达染料转移法用印染方式制成的彩色照片，可达到 45 年之久。1989 年美国普拉公司宣布研究成功了一种永不褪色的彩色照片制作方法，据称其展示寿命可达 500 年以上。

彩色影像暗褪色速率的试验采用的是强制老化法（提高和改变温度和湿度），实验结果用阿伦纽斯公式进行推算，现代的新型感光材料一般都号称可保存 100 年以上。亮褪色试验系采用大功率氙灯使受测画面的表面接受 85klx 的强烈照射。照射时间一周相当于正常展示条件 5 年。根据照射期间影像褪色的情况可判定染料对光照的稳定性。

彩色照片的亮褪色是由于染料分子在光的作用下被激发，使它产生化学反应而引起的。现代采用的吡唑啉酮系的品红染料的亮褪色与未曝光部分的光致变色，与紫外线照射情况，染料的化学结构以及彩色照片的氧分子，特别是单线态氧分子的浓度有关；吲哚苯胺类青染料的褪色是由于光致还原作用所引起的。此外，渗透到乳剂层中的氧，也是促使染料褪色的一个不可忽视的原因。根据富士公司的试验报告，酒石黄染料影像褪色时，其氧的渗透率临界值为 2.0mL/(m^2 · h · atm)（latm = 101.325kPa）。基于上述原因，近些年来改进影像色牢度的研究工作，除了改进化学加工和影像保存条件外，重点工作是：寻求为照相纸用的成色剂、防褪色稳定剂、紫外线吸收剂以及纸基处理等方面。

5.2.1. 紫外线吸收剂

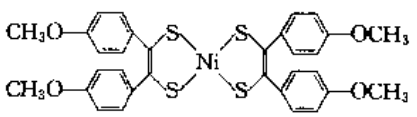
彩色照片染料分子在光的作用下，受激化易与周围的氧和水等发生反应而褪色。各种波长光的能量不同，对染料的影响也不相同。波长 760nm 的红外光能量为 37kV/mol，而波长为 400nm 的紫外线能量则为 70kV/mol。能量大的光破坏性大，以波长为 360～395nm 的紫外线使染料的褪色作用最严重。若在彩色相纸乳剂中加入只吸收紫外线，又能使可见光全部通过的紫外线吸收剂，即可有效地延长染料影像的亮褪色寿命。

近年来，已研究出无色或微黄色、耐水洗、溶解性好、不易结晶析出、不扩散和化学稳定性好的苯并三唑类和氨基丁二烯类化合物的紫外线吸收剂。如柯达 78RC 使用的 Tinuvin328［2-（2′-羟基-3′，5′-二特戊基苯基）-1，2，3-苯并三唑］就是一例，它的吸光范围 200～380nm。现代的彩色相纸除了专门涂有紫外吸收层外，也可将紫外吸收剂加在乳剂层或隔层中。

5.2.2. 染料稳定剂

为了防止染料的氧化，在乳剂中加入单线态氧淬灭剂，可延缓或防止彩色照片的褪色。从化学结构上分染料稳定剂主要有：色满和香豆素类、二羟基双螺色满、酚类、芳醚类、双酚类、呫吨类、金属螯合物、胺类和氮杂环类、有机磷酰胺类、有机硅类、液体石蜡等十多种。

近年来，柯达和富士公司的专家们都认为单线态氧是氮甲川类染料褪色的主要原因。金属螯合物特别是过渡金属元素 Co，Ni，Pd，Pt 的螯合物具有淬灭单线态氧以及分解过氧化物，捕获游离基等性能，因而可作为彩色照片染料的防褪色剂。柯达公司报道了镍螯合物（22）



（22）

最大吸收峰为 300 和 800nm，能提高有机吸光物质和染

料对光的稳定性。

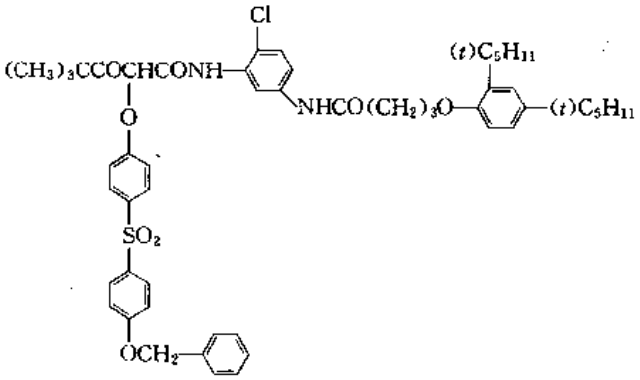
近几年来，为了提高新型彩色相纸的染料稳定性，又研制出了磷酸酯化合物、杂环有机磷化合物和两个键合苯酚环的双酚衍生物等。

5.2.3. 新型成色剂

为了改善影像的稳定性和提高色彩的还原质量，开发新型成色剂是解决问题的关键。通过改善成色剂的结构，如在非发色部分引入防氧化剂、紫外线吸收剂和苯并三唑类防灰雾剂等稳定性基团是增强防褪色作用的有效措施。如改进成色剂基本母体结构可提高染料的耐光性，也可改善色彩还原质量。例如将黄成色剂的前部由苯甲酰基变成特戊酰基后，它的耐光性就会明显改善，防褪色效果可提高 2.5 倍。

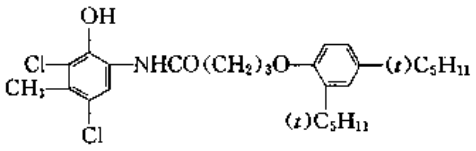
将防光氧化性基团引入成色剂分子中，要比染料稳定剂和成色剂一起分散于乳剂层中的防褪色效果更好。

采用二当量成色剂能有效地改进影像质量。在新型彩色相纸中已普遍采用了黄、青二当量成色剂。当使用了特戊酰系统黄成色剂后，黄染料耐光性大大提高，但其反应活性不高。而在其活泼亚甲基位上引入取代基后，显影时很快形成染料，易于快速加工。典型的二当量黄成色剂如（23）所示。



(23)

所用的青成色剂多为酚类化合物（24）。

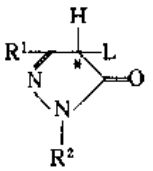


(24)

1988 年柯尼卡公司提出咪唑主青成色剂。形成的青染料比苯酚青成色剂具有更优良的光谱吸收特性，在彩色还原方面有很大改进。另外，它们也具有高的青染料的分子吸收系数，与普通成色剂相比可显著地降低银量。然而，它所形成的青影像耐热性差。为了对此加以改进，1990年柯尼卡公司提出在二苯基咪唑的一个苯基上引入可连接氢的酰胺基，所形成的青染料就具有优良的彩色还原和耐热性。采用新的二苯基咪唑作为彩色相纸的主青成色剂时，可获得高的最大密度和高感光度，且形成的青染料影像具有好的耐热性。1991年底柯尼卡公司推出适用于快速加工的 QA 型 A_3 彩色相纸，因使用了新的黄和青成色剂得到澄清的黄色和青色以及更鲜艳的红色。

染料的有害吸收是降低色还原质量的重要原因。由于目前尚未研究出理想的成色剂，致使现代彩色感光材料的染料都有一定的有害吸收。一般把有害吸收量控制在 20%～30%左右。超过 30%时，就难以得到理想的色彩还原。据测定现在市场上广为采用的埃克塔色 78RC 相纸的黄层中，绿光的有害吸收为 31%，红光为 6%；品红层中，蓝光的有害吸收为 35%，红光为 28%；青层中的有害吸收，蓝光为 16%，绿光为 21%。这些数据说明要改进彩色照片色还原质量，寻求理想的成色剂仍是一件艰巨的任务。

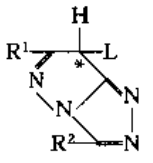
在彩色相纸采用的成色剂中，品红成色剂特别重要。从 30 年代开始就使用 5-吡唑啉酮类品红成色剂，它的基本骨架见（25）式，这类成色剂直到今日仍被采用。它的缺点是有较多的有害吸收，影响从蓝到红色的色彩再现；而且在照片保存过程中，残留的成色剂分解形成茶褐色的污染物，所生成的染料的耐光性差。



R^1，R^2 为取代基；L 为脱离基；* 是偶合位置。

(25)

新的彩色相纸中，采用了已克服上述缺点的吡唑并三唑类品红成色剂，其基本骨架为（26）。1967 年柯达公司提出能减少有害吸收的吡唑并三唑类品红成色剂的构想，到 80 年代才将它用于彩色负片中；由于当时这类成色剂的耐光性差，认为难以在彩色相纸中应用。



(26)

柯尼卡公司根据柯达的设想，对吡唑并三唑类成色剂的取代基 R^1 加以改良，成功地提高了所生成染料的耐光性。而且这类成色剂还有不易形成污染物的优点。

近几年来又研制出了无色的定时基或远距离显影抑制剂释放成色剂，这类成色剂可以产生明显的层间效应，

使有害吸收明显降低。由于它是无色的，可以用于彩色相纸和彩色反转片的乳剂层中，使色彩饱和度和色还原效果得到进一步的改进。

5.3. 涂塑纸基

彩色照片的支持体是纸基，纸基的性能与彩色影像的质量和加工操作效率有着密切的关系。因此，对它有一系列的严格要求。首先要求它具有高化学纯度，极少量的化学污染也会影响乳剂层的感光性能或引起不能容忍的弊病，因此对原材料的选择必须十分认真；对制纸机械所用的材料也是受到限制的，不能采用铁和铜等对感光性能有害的重金属。纸基应具有稳定的化学性能，不能与加工溶液起任何化学反应。纸基不得带有污斑和物理缺陷，纸面（无论是平滑面还是网纹面）必须均匀一致。为了使照片明朗、清爽，要求纸面洁白、有高反射率，因此，大部分照相纸的正面都涂有高反光率的白色涂料。但这种措施又会在曝光时产生过多的反光而影响影像的清晰度，必须设法解决这两者之间的矛盾。除上述要求外，还要求纸基具有一定的干燥强度和挺度，它的湿强度要高，以便在快速加工过程中有足够的耐拉与抗撕能力。纸基对加工溶液和水的吸收量应尽量的少，以便于减少药液的带出量和减轻对加工过程中下一工序药液的污染，并且可以缩短干燥的时间，节省能源。

在过去很长一段时间里，照相纸基采用的是钡地纸，是将细微的硫酸钡粉末与明胶混合后涂布在纸面上所构成。它是在上世纪80年代初由两名西班牙人 Martinez Sachez 和 Laurent 发明的，自那时起直至本世纪60年代后期，基本上都采用了钡地纸基。

随着彩色摄影技术的发展，人们逐渐感觉到钡地纸不能满足快速的机械加工要求，着手研究改进纸基的工作。有许多厂曾试用过全塑纸基（如安斯柯公司的 Printon 相纸），也曾采用过染色的醋酸纤维素酯，用于航空摄影及自动冲洗工作中，后来又发展了用硝酸纤维素酯的涂层纸基。

60年代初，人们发现将聚乙烯压涂在纸基上可制成防水性能和机械性能都很好的照相纸，于是第一代用聚乙烯涂层的纸基从此诞生了。

大量实验证明，聚乙烯涂塑相纸有很多的优点，乳剂面的聚乙烯层可以染色处理，以提高纸面的不透明度。除了高度平滑的纸面外，还可以制成各种网纹面。相纸的背面涂上聚乙烯层，可防止加工药液的渗入，还可以减少照片的卷曲性，而且背面层没有光泽，其外观与一般相纸无差异。与钡地纸相比，涂塑纸在加工过程中带出的药液量要少一半。例如一张 6in（1in＝25.4mm）的彩色照片，钡地纸要带走 2～3mL 药液，而涂塑纸的药液带走量只有 1.2～1.5mL。

用涂塑纸基制造彩色相纸时，需要解决含水的乳剂层与疏水的聚乙烯层如何粘合的问题。最有效的方法是电晕处理，但这种方法持久性较差，不能久放。为解决这一问题，研制出了多种特殊涂料，有些涂料加入纸背面的涂塑层后，能使纸具有可以书写、抗静电及防卷曲等功能。

氧对聚乙烯膜有较大的渗透力，这种性能不利于染料的稳定，为了降低涂塑层对氧的透过率，可在纸基上涂一阻氧层，阻氧层内含有聚乙烯醇和乙烯-乙烯醇的共聚物以及二氧化钛等物质。柯达公司在70年代也曾在纸基上先涂布一个含抗氧化剂 Irganox 1076 涂层，然后再敷以聚乙烯膜，使之具有良好的防氧渗透性。

5.4. 新型彩色相纸

自1986年柯达公司用氯化银为主的乳剂制成2001型彩色相纸[6]及相应的 RA-4 冲洗工艺以来，世界上制作彩色照片的技术便进入了一个更新换代的新阶段。各感光材料制造厂家如富士、柯尼卡、阿克发及中国乐凯胶片公司等都先后生产出了这种质量高、加工速度快、环境污染小的新产品及其加工技术。经过不断地改进，这种彩色相纸的冲洗工艺已逐渐完善，为国际市场广泛使用，原 EP-2 彩色相纸冲洗工艺已被淘汰。在中国也正处于迅速变更的时期。

这些彩色相纸有以下特点。

（1）加工速度快，湿加工时间总共仅需 3min（三浴，显影温度35℃）。可适应高温低补充量加工工艺。

（2）由于采用了高效荧光增白剂，使相纸的底色更为晶莹、洁白，增加了影像的明锐度和视觉反差，使画面更具立体感。

（3）色彩还原明显改进且质量稳定。

（4）能经受较大的压力而不产生压力灰雾。

（5）提高了染料的亮稳性和暗稳性，能长期保存。

（6）由于采取了无水洗工艺，节约了用水，降低了加工废水排放量，减轻了对环境的污染。

这种新型相纸的问世，是由于采取了多种高、新技术的结果；涉及到复合结晶、高偶合活性的主成色剂、定时基成色剂、高效光谱增感剂、染料稳定剂、荧光增白以及紫外线吸收剂等一系列新技术。

最主要的突破是在乳剂制备方面，改变了以溴化银为主感光成分的传统方法，而采用以氯化银为主的新感光体系。在氯化银、溴化银和碘化银三种卤化物中，以氯化银的显影、定影速度最快，适用于快速冲洗，它所形成的影像遮盖率高，可以降低银含量作薄层涂布。此外，它的影调还原较好、细部及层次也较丰富。但它的最大缺点是感光度低，而且不易增感，经增感后所提高的感光度稳定性差，而且灰雾增长偏高等。为了解决化学增感时灰雾上升的问题，柯达公司采取在氯化银晶体中掺杂微量的钙离子，可得到提高感光度和降低灰雾的效果。此外，掺

杂微量的钙离子和铱离子在感红层中可减少低照度互易律失效。

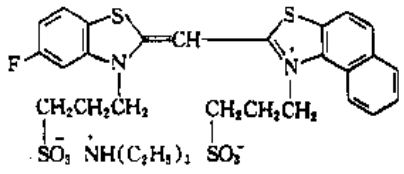
提高氯化银乳剂感光度有两个重要途径，即采用新的结晶技术，制备出感光效率高的卤化银晶体；其次是采用新的光谱增感染料和改进增感方法。

根据潜影集中理论，将潜影形成点集中在卤化银晶体的棱角上，可以有效地提高潜影生成效率并且可以加快显影速度。这种棱角显影颗粒是在一种单分散立方体或 14 面体的氯化银微晶的棱角上，附生着 0.2～2.0μm 的溴化银微晶，在这个晶系中含氯化银的量达 80%（摩尔）以上，最高含量可达 95%～99%（摩尔）。这种晶体在显影时，首先从棱角处开始，可得到显影快、感光度高和低灰雾的效果。

也可采用外延晶体或 T 颗粒以改善氯化银乳剂的感光性能。

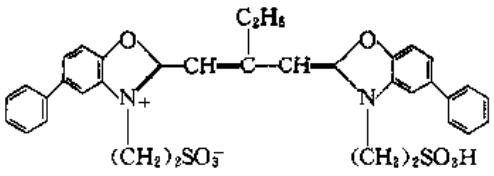
在光谱增感技术方面，由于近年来研究出了一些增感效率高、吸附性能好、不污染和不引起灰雾的新增感染料，又开发了几种染料组合使用的强化增感技术；用这些染料和组合技术可将氯化银乳剂的感光度提高很多倍，而且在高温、高湿度的条件下保持不变。

氯化银乳剂的晶形为单分散立方晶体，必须选择与之匹配的光谱增感剂方可获得最大的增感倍率。1989 年柯达公司用不对称单次甲基菁染料作为掺杂钙离子氯化银乳剂的感蓝增感剂，使感蓝感光度提高了 6 倍。其典型结构为（27）。

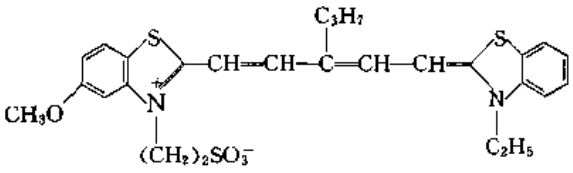


(27)

适用于氯化银乳剂感绿层和感红层的增感染料可选用（28）、（29）两种。



(28)



(29)

对于感光工业来说，有了新技术并不一定就能作出优质的产品。这是由于在彩色感光材料中，各种成分的组合犹如生物的机体一样，各种成分之间，既要巧妙地配合，但又会相互地制约。一个因素的变化，往往会破坏全面的平衡。因此，需要在诸多复杂的因素中，进行精心调配；要求对理论和各种反应机理有深入的了解，又要求具有丰富的经验对种种现象作出正确的判断，只有这样，才能得到预期的效果。

典型的新型彩色相纸介绍如下几种。

5.4.1.　柯达埃克塔 2001 彩色相纸

它是首先采用以氯化银为主的新型彩色相纸。由于采用了多种新技术成功地解决了提高感光度、降低灰雾、增快加工速度、提高了色彩鲜艳度和彩色影像稳定性等问题，使彩色照片制作工艺得到了一次革命性进展。这种相纸有以下特点。

（1）影像透亮、黑白分明、层次丰富。主要是采用了高效的荧光增白剂，提高了影像亮部的反光率，暗细部的密度有所增大，层次表现更为丰富。

（2）采用了远距离无色显影抑制性释放成色剂，产生了更佳的层间效应，进一步降低了染料的有害吸收，使色彩还原更为纯正与艳丽，清晰度随之也有所提高。

（3）采用快速无水洗工艺，大大地缩短了加工时间（湿加工时间仅需 3min，三浴）。

此外，潜影保存性、互易律失效及耐冲性等方面均有所提高。

5.4.2.　富士超 FAV 彩色相纸

1992 年富士公司推出的一种新型彩色相纸。采用的新技术包括以下两方面。

（1）由于采用了“新·光电子控制卤化银结晶技术”，使影像从强光至阴影处的层次更加丰富，能获得平衡的自然色调。通过采用 V 成色剂技术所代表的多种技术，使色彩还原鲜艳明亮，富有立体感。

（2）色牢度强。采用了将 4 个新技术组合并用的“混合影像牢度增强技术”，使黄、品红、青染料对于光、热、温度的稳定性有了显著地提高。4 个新技术是：“YSS”技术，即黄染料影像的高牢化技术；“VSS”技术，能将 V 成色剂染料影像变得更加坚牢；“PPC”技术是用聚合物保护型新青成色剂；“PPA”技术，即聚合物保护型紫外线阻挡技术。通过采用这些技术使亮褪色寿命延长了两倍。在温度为 25℃、湿度 70%条件下，用计算机模拟实验证实，其暗保存性延长了好几倍。

此外，感光度提高了 20%～25%，缩短了曝光时间；潜影的稳定性明显提高；曝光时间从 0.05～50s 的范围内没有互易律失效的现象产生，加工废液的 BOD 值大幅度地降低。

5.4.3. 阿克发9型彩色相纸

90年代初阿克发公司推出了9型彩色相纸，是一种反差中等适合于各种彩色底片扩印和放大照片的新型相纸。由于采用了新的结晶技术、改进了乳剂设计，使涂银量降至0.75g/m²，涂层厚度约为11μm。不仅降低了成本，而且对影像清晰度有所改进。为了进一步改进影像保存性，采用了新型成色剂提高了抗光、热、湿的稳定性，并含有两个紫外线吸收层，使影像亮保存和暗保存性均有所改善。该厂推荐的冲洗工艺代号是AP94，与RA-4工艺相同。

5.4.4. 乐凯SA-1彩色相纸

1996年中国乐凯胶片公司研制成功了以氯化银为主体的彩色相纸——SA-1。该相纸采用了中国自行研制的一系列新技术，如：采用平衡双注乳化技术及一系列精密控制手段成功地获得了均质单分散立方晶体；研制出了新的化学增感剂与新型防灰雾剂、稳定剂配合收到了感光度高、灰雾低性能稳定的效果；还研制出了调变剂、新青成色剂、超增感剂等有机化合物。所有上述新技术的采用，使SA-1彩色相纸效果良好。

这种相纸的特点有：氯化银含量≥95%（摩尔）；涂有两个紫外线吸收层，使亮退色性能有所改进；适用于国际上通用的RA-4冲洗工艺，且耐冲性较好；得到的影像色彩鲜艳、饱和，层次丰富，颗粒细腻，达到了与国际上同类产品相当的先进水平。

6. 彩色感光材料的冲洗

彩色感光材料的主要加工工序如下。① 彩色显影。通过彩色显影剂使曝过光的卤化银还原成为银影，同时彩色显影剂的氧化物与成色剂在银影部位生成由染料组成的彩色影像。② 漂白。用氧化剂将银影的银氧化成可溶的银盐。③ 定影。将未曝光的卤化银及被氧化成可溶性银盐的银影溶去，得到由纯染料形成的彩色影像。④ 稳定。采用水洗或化学方法处理，使彩色影像有良好的保存性。

6.1. 彩色显影

彩色显影液的成分包括：彩色显影剂、保护剂、促进剂、防灰雾剂以及其他必要的辅助化学组分。

6.1.1. 彩色显影剂

对彩色显影剂的基本要求有以下几个方面。

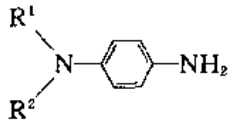
① 有适当的还原能力，能有效地区分曝光与未曝光的卤化银，使前者能得到充分的还原，而不与后者起作用，以免形成灰雾。

② 彩色显影剂的氧化物能迅速地与成色剂发生偶合反应，生成光谱吸收特性合乎要求的染料。染料应不溶于水，且有良好的稳定性。

③ 彩色显影剂应易溶于水，能迅速渗入乳剂层中与卤化银发生化学反应。

④ 彩色显影剂应是无毒，对操作人员不产生皮肤过敏和其他有害的影响。

符合以上严格要求的化合物为数不多，目前实际上使用的彩色显影剂都属于对苯二胺的衍生物（30）。



(30)

从结构通式中可看出显影剂的结构的几个特点。

a. 对苯二胺衍生物的分子中，必须保留一个氨基不被取代才能具有显影活性。式中的R可为各种取代基或氢。

b. 氮原子上的取代。当氮原子上的氢被烃基取代后，能增强其显影活性，随着烃基链的增长，其活性也有所提高。这是由于烃链的增长输出电子的性能也随之增大的结果，但烃链超过一定长度时，活性反而下降。这可能是由于分子量的增大降低了其溶解度和在乳剂层中的扩散速度所致。

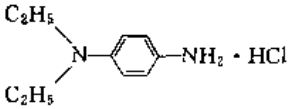
在氮原子上被两个烷基取代时，一个烷基上如接有其他基团，其显影活性随着所接基团的类型不同而产生不同的影响。其中—NH_2的活化效果最高，其次为—OH和—$NHSO_2CH_3$。

在取代的氮原子上，若接有羧基或磺酸基，由于它们具有吸引电子基团的性质，使显影剂给出电子的能力降低，显影活性也因而降低。

c. 苯环上的取代。苯环上的氢可用简单的基团所取代，随着取代位置及取代基团性质的不同对显影活性有不同的影响。叔氮的邻位取代，一般总是降低显影活性，而在伯氮的邻位取代，往往能提高其对卤化银的还原能力，但对彩色显影的总活性常常起降低作用。

实用的彩色显影剂有以下几种。

a. 化学名称为*N*,*N*-二乙基对苯二胺单盐酸盐（31）。

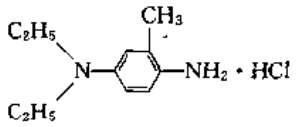


(31)

商品名为柯达彩色显影剂CD-1；其硫酸盐称TSS。用作水溶性彩色胶片的彩色显影剂。对皮肤有较大的刺激作用，易造成过敏性皮炎。

b. 化学名称为*N*,*N*-二乙基-3-甲基对苯二胺单盐

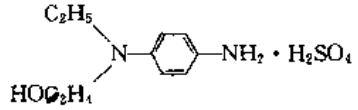
酸盐（32）。



（32）

商品名为柯达彩色显影剂 CD-2。显影能力较 CD-1 强，用于加工油溶性彩色电影正片。

c. 化学名称为 *N*-乙基-*N*-（β-羟乙基）对苯二胺硫酸盐（33）。

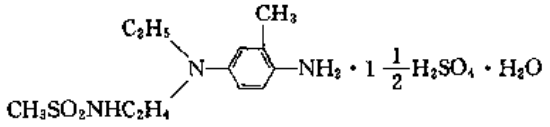


（33）

商品名为 T32。

用于水溶性彩色相纸的显影，对皮肤的过敏性较小。

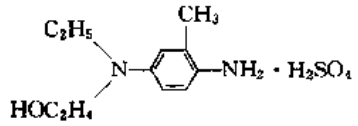
d. 化学名称为 *N*-乙基-*N*-（β-甲磺酰胺乙基）-3-甲基对苯二胺单水倍半硫酸盐；或 4-氨基-*N*-乙基-*N*-（β-甲磺酰胺乙基）间甲基苯胺单水倍半硫酸盐（34）。



（34）

商品名为柯达彩色显影剂 CD-3。用于油溶性彩色负片、中间片及彩色相纸的显影，它可提高彩色相纸染料的光稳定性。

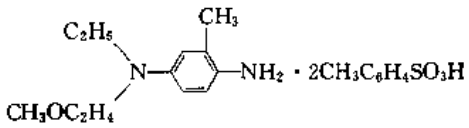
e. 化学名称为 *N*-乙基-*N*-（β-羟乙基）-3-甲基对苯二胺硫酸盐；或 4-氨基-3-甲基-*N*-乙基-*N*-（β-羟乙基）-苯胺硫酸盐（35）。



（35）

商品名为柯达彩色显影剂 CD-4。还原能力较强，用于照相彩色胶卷的显影。

f. 化学名称为 4-氨基-*N*-乙基-*N*-（2-甲氧基乙基）间甲苯胺-二对甲苯磺酸盐（36）。



（36）

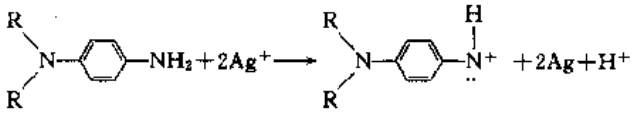
商品名为柯达彩色显影剂 CD-6。新型彩色显影剂，性能较稳定。

以上列出的彩色显影剂均为对苯二胺的盐酸、硫酸或对甲苯磺酸盐。因为对苯二胺显影剂是一些在空气中不稳定的有机碱，与酸作用形成盐后更容易提纯和贮存期间更为稳定。因此，市场上的彩色显影剂一律是以盐的形式供应的。

6.1.2. 彩色显影过程

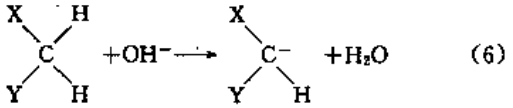
彩色显影过程分两个连续步骤，反应机理非常复杂，简单归纳起来反应过程如下。

首先彩色显影剂与曝过光的卤化银起作用，生成银和醌二亚胺，见反应式（5）。



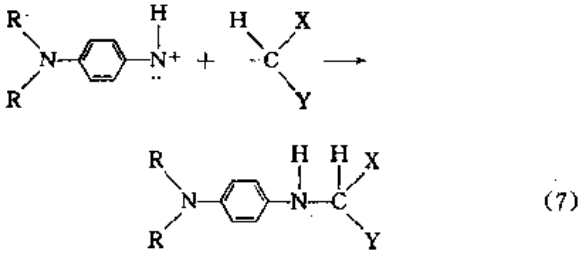
（5）

成色剂在碱性溶液中，由于失去一个氢，留下一对电子，带上了负电，见式（6）。



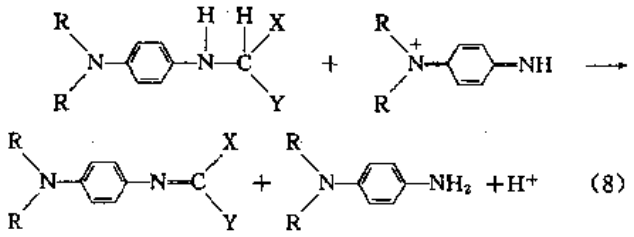
（6）

醌二亚胺带正电的氨基和带负电的成色剂离子互相吸引，缩合成一个隐色染料，见式（7）。



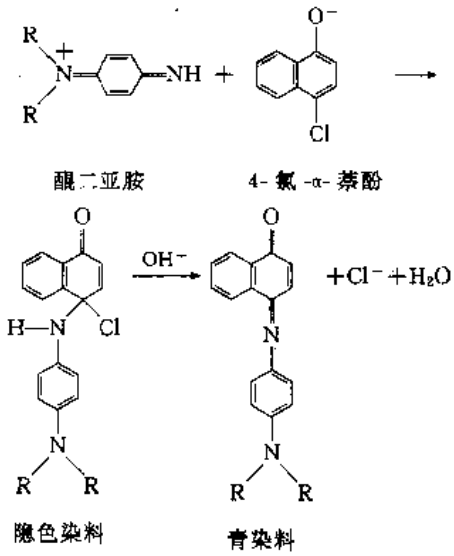
（7）

隐色染料和另一个醌二亚胺作用形成有色染料。这个醌二亚胺是由于还原另外两个银离子而生成的，见式（8）。因此，每个分子染料总共需要还原 4 个银离子（因此称四当量成色剂）。



（8）

如果一个可置换的取代基占据了成色剂的偶合位置，例如一个在 α-萘酚 4 位上的氯原子，那么仅使用一个醌二亚胺分子就可以形成一个染料分子了，见式（9）。产生这个醌二亚胺仅需还原两个银离子，这类成色剂称为二当量成色剂。



6.1.3. 促进剂

对苯二胺类彩色显影剂在中性溶液中显影能力很弱，必须在碱性环境才具有足够的显影能力，而且在染料形成时，需要有碱性化合物使显影剂和成色剂离子化。因此，常用彩色显影液的pH值一般控制在10～11左右。pH值过高则会产生脱胺反应；过低则显影能力不足。

从理论上讲，无论采用何种碱性化合物，只要能保持其pH值在规定的范围内，就可用作彩色显影的促进剂。如：偏硼酸钠、碳酸钠或碳酸钾、磷酸三钠或其他磷酸盐、氢氧化钠或氢氧化钾、短链有机胺和二胺、聚乙二醇等。但考虑到显影能力的稳定，应选择酸碱缓冲性较好的碱性化合物，如碳酸钠或碳酸钾，这两种物质除了酸碱缓冲性较好外，且价格低廉易于购得。

在碱性彩色显影液中加入适量的聚乙二醇，可有效地提高显影速度而不增加灰雾。所用的聚乙二醇的分子量约为1500。

6.1.4. 保护剂

显影剂在碱性溶液中极易被空气氧化而失去显影活性。为了防止这种现象的产生，在显影液中都必须加入一些其他的还原物质，以减少或防止显影剂被空气所氧化。这种另加的物质称为保护剂。最常使用的保护剂是亚硫酸钠，它能有效地保护显影剂，使它不致被空气所氧化。实验证明当对苯二胺类彩色显影剂与亚硫酸钠同时存在时，在保存过程中，只有亚硫酸钠被氧化耗尽时，显影剂才开始快速氧化。

亚硫酸钠虽是一种良好的保护剂，但在彩色显影液中的用量却受到一定的限制。这是由于亚硫酸盐能与显影剂的氧化物起作用生成显影剂的磺酸盐，从而减少了与成色剂偶合生成染料的醌二亚胺的浓度，使染料的产量有所降低。因此在一般彩色显影液中亚硫酸钠的用量一般在2.0～2.4g/L左右。这样低的含量在显影液使用和保存过程中，亚硫酸盐会迅速地被氧化、耗尽而丧失保护显影剂的作用。

为了解决这个问题，人们用添加有机肼、羟胺和羟胺的衍生物的方法能有效地防止亚硫酸盐被空气氧化，从而提高了显影液的稳定性，还可降低显影时形成的彩色灰雾。常用的化合物为硫酸羟胺。实验证明，单独使用硫酸羟胺对显影液无保护作用，只有它和亚硫酸钠共存于彩色显影液中，才能显示其保护能力。如在含有亚硫酸钠2.0g/L的彩色显影液中，加1g硫酸羟胺时，在空气中曝露4周后的损失仅为14%。如果没有硫酸羟胺，则会有70%的显影剂被氧化。

硫酸羟胺能将已曝光的卤化银还原成银，因而降低了染料的产量，而且它具有较高的化学耗氧量，排出的废液不利于环保。因此，寻求更佳的保护剂仍是一个受到重视的问题。

6.1.5. 防灰雾剂

灰雾是指加工后照相乳剂的未曝光区域中所形成的多余的密度。它主要形成于显影过程中，这种多余密度会大大地影响影像质量，甚至形成废品。灰雾是一个复杂的现象，是与感光材料或显影液的组成有关的许多因素综合作用的结果。为了抑制灰雾的产生，在显影液中都加有不同组分的防灰雾剂。

防灰雾剂可分为无机和有机化合物两大类。常用的无机防灰雾剂为碘化钾、溴化钾和氯化物，其中碘化钾防灰雾的效果最强，但它能严重地降低感光度，故使用范围较窄，用量很少。溴化钾具有较好的防灰雾效果，在配方中根据需要可采用不同的浓度，它的应用面最广。氯化物则用于氯化银乳剂的显影液中。

多种有机化合物也具有良好的防灰雾效果，如苯并三唑、5-甲基苯并三唑、6-硝基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-苯并噻唑噻酸、2-苯并咪唑巯酸、蒽醌磺酸钠、2,3-二甲基硫氮茚对甲苯磺酸盐（柯达6#防灰雾剂改进型）、3,5-二硝基苯甲酸（柯达9#防灰雾剂）等。

目前，彩色感光材料加工均采用高温快速工艺，显影液的温度及pH值均较高，易形成灰雾。无机与有机防灰雾剂同时配合作用可得到更佳的防灰雾效果。防灰雾剂的用量对彩色负片以保证感光度不受损害为原则，可允许少量的灰雾存在；对彩色照片则以不产生任何灰雾为基本原则，可允许感光度稍受影响。

6.1.6. 软水剂

配制显影液所用的水有较严格的要求，不能采用含钙、镁离子高的硬水，也要避免水中含有铜、铅、三价铁、锰等重金属离子。前者在碱性显影液中易形成碳酸盐及亚硫酸盐的沉淀，这些沉淀淀积在胶片表面造成钙质网等弊病，而且钙盐的沉淀非常坚硬，淀积在加工器械上会

使被加工胶片产生明显的划伤，造成废品，重金属离子如铜离子会加快显影剂被空气氧化的速度，并可能形成灰雾。选用合适的软水剂则可避免上述问题的产生。

软水剂可分为无机与有机化合物两种。常用的无机软水剂大多是多磷酸盐，如：三聚磷酸钠、三偏磷酸钠、四磷酸钠以及聚合形式的六偏磷酸钠等，显影液中加入 0.5～2.0 g/L，即可使水得到有效的软化。有机软水剂多属于含氮羧酸类，如：乙二胺四乙酸（EDTA）、二亚乙基三胺五乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸，1,3-二氨基-2-丙醇四乙酸等，其中应用最普遍的是乙二胺四乙酸，它与钙、镁离子螯合产生良好的软水效果，还可与铜离子结合成非常稳定的螯形化合物，从而消除了铜离子对亚硫酸钠被空气氧化的催化作用，有利于显影液的稳定。但显影液中含有 Fe^{3+} 时，EDTA 与 Fe^{3+} 生成的螯形化合物具有促进显影剂氧化的作用。

6.2. 漂　白

经彩色显影后，彩色感光材料上同时存在着由银组成的黑白影像和由染料组成的彩色影像。必须将黑白影像漂除后，才能获得色彩饱和与鲜艳的影像。

银影的漂除是采用氧化剂，将银氧化成可溶性银盐，在定影与水洗后即可去除银盐。使用最早而应用较广的是铁氰化物与重铬酸盐漂白剂，它们都有很强的漂白能力，工作性能稳定，能得到透亮、丰润与饱和的色彩。重铬酸盐还具有韧化明胶的能力，产生明显的边缘效应，使影像清晰度有所提高。但它们的主要缺点是毒性大，污染环境，有损操作人员的健康。因此，人们不得不将这两种有毒物质摒弃，改用其他低毒或无毒的漂白物质。如：氯化铜、过硫酸盐/醌、铁络合物、丙二胺四乙酸铁盐（PDTA）等。目前，在照相加工过程中，采用较普遍的是 EDTA 铁铵盐；而影片加工过程中，则采用过硫酸盐及漂白能力较强的丙二胺四乙酸铁盐。由于丙二胺四乙酸铁盐的价格较高，且溶解度较低，故在此种漂白液中还含有一定量的 EDTA 铁铵盐。

6.3. 定　影

将未曝光的卤化银和在漂白过程中生成的可溶性银盐溶去，以便得到稳定而清澈的图像。与黑白片加工相同，彩色片所用的定影剂也都是采用硫代硫酸盐，主要是定影速度较快的硫代硫酸铵。

6.4. 稳　定

彩色感光材料加工的最后一道工序是水洗或稳定。水洗能洗去乳剂层中前面几道工序残留的多数化学药品，但未使用的成色剂和某些有机化合物却不能被水洗去。这些残留物的存在会导致染料影像褪色或变色，如残存成色剂易被氧化，生成红黄色产物，使画面的白色区域变成红黄色调。为了防止这些现象，增强彩色影像的稳定性，采用某些化学物质处理是一种有效的措施。稳定剂可采用甲醛、硫酸锌、硫脲、半胱氨酸盐酸盐及某些抗氧化剂等。其中最常用的是甲醛，它具有很强的坚膜作用，可使明胶硬化，吸水量减小，染料水解减轻；还可与乳剂中剩余的成色剂反应生成不易氧化的物质，染料的变褪色情况均可得到改善。

6.5. 典型工艺和配方举例

为了促进照相工业的发展，提高彩色照相率，照相市场上均采用了统一的冲洗工艺。彩色胶卷的冲洗普遍采用柯达公司所推荐的 C-41 工艺；彩色相纸则采用 EP-2 工艺。由于柯达公司未正式公布过这两种工艺中所采用的药液成分，故目前世界上有数十个彩色冲洗套药的生产厂家，都是根据自己试验结果使他们的产品达到与上述两种工艺相同的使用效果。

采用统一的冲洗工艺，可使任何厂家的彩色胶卷和相纸都可在国际市场上很方便地进行冲印加工。不但对摄影者提供了很大的方便，也促进各种牌号的彩色胶卷和相纸得以在世界各地畅销。冲扩设备的制造者们也可根据这种既定的工艺设计出各种性能优异、多种规格的产品。可见统一的冲洗工艺确实为照相事业的发展提供了非常重要的条件。

6.5.1. C-41 加工工艺及配方

C-41 加工工艺的流程见表 2。

表 2　C-41 加工工艺的流程

工　序	时　间	温　度，℃	
		可适应范围	推　荐
彩显	3′15″	37.8±0.15	38
漂白	6′30″	24～40	38
水洗	3′15″	24～40	38
定影	6′30″	24～40	38
水洗	3′15″	24～40	38
稳定	1′30″	24～40	38
干燥	10′～20′	24～43	38

C-41 加工配方（代用方）分别见表 3～表 6。

表 3　彩显液

成　分	工作液	补充液
无水亚硫酸钠，g/L	3.0	4.4
碳酸钠，g/L	28	37
碳酸氢钠，g/L	2	2.5
硫酸氢钠，g/L	1	1.5
碘化钾（0.1%），mL/L	2	2
溴化钠，g/L	1.3	0.8
盐酸羟胺，g/L	2	2.5
CD-4，g/L	4	5.5
pH	10.2	

表4 漂白液

成 分	工作液	补充液
EDTA二钠盐，g/L	90	120
碳酸钠，g/L	34	45
三氯化铁（六结晶水），g/L	60	80
溴化铵，g/L	100	130
硝酸钠，g/L	35	50
pH	5.8	

表5 定影液

成 分	工作液	补充液
无水亚硫酸钠，g/L	20	30
偏重亚硫酸钠（$Na_2S_2O_5$），g/L	18	25
硫代硫酸钠（五结晶水），g/L	240	320
pH	6.6	

表6 稳定液

成 分	工作液	补充液
甲醛，mL/L	10	10
润湿液（10%），mL/L	10	10

6.5.2. EP-2加工工艺及配方

EP-2加工工艺流程见表7。

表7 EP-2加工工艺的流程

工 序	温度，℃	时 间
彩色显影	32.8±0.3	3′30″
漂定	30～34	1′30″
水洗	30～34	3′30″
干燥	82～93	

EP-2加工配方（代用方）见表8、表9。

表8 彩显液

成 分	工作液	补充液
乙二胺四乙酸二钠，g/L	2	2
苯甲醇（可与等量二甘醇混合），mL/L	20	20
亚硫酸钠，g/L	2	2
碳酸钾，g/L	37	40
溴化钾，g/L	0.5	0.5
盐酸羟胺，g/L	2	2
6-硝基苯并咪唑（0.1%溶液），mL/L	3	3
CD-3，g/L	5	7
pH	10.2～10.4	

表9 漂定液

成 分	工作液	补充液
乙二胺四乙酸钠铁，g/L	60	60
碘化钾，g/L	1	1
硫代硫酸铵，g/L	100	100
亚硫酸钠，g/L	20	20
硫氰酸钾，g/L	20	20
pH	6.8～6.9	

6.5.3. 无水洗工艺

在常规彩色照相加工工艺中，要经过多次水洗工序。水洗可分为中间水洗和最后水洗两种，其主要作用是洗出乳剂层中加工药液的化学组分。中间水洗的目的是防止药液从上一工序带到下一工序的药液中，使之污染而产生不良的照相效果。最后水洗的目的是洗出乳剂层中的残留照相药品，以消除它们对彩色影像的危害，延长彩色影像的保存寿命。水洗工序需耗用大量的清水，不仅增加了成本而且给环境保护工作带来了很大负担。80年代以来，彩色照相日益普及，小型彩色扩印服务点遍布世界各地。如何提高加工速度、减少耗水量及降低污水的排放成为照相工业界普遍关注的问题。无水洗和节水工艺便因此而诞生。

无水洗工艺的研究首先应充分了解影响色彩变色褪色的原因，根据多年研究结果说明，影响彩色影像稳定性和保存寿命的主要因素有以下几方面。

（1）乳剂层的pH值　经彩色显影加工后，乳剂层中形成彩色影像的染料在pH值4～5弱酸性条件下，保存性最好。为了在加工后使乳剂层保持弱酸性，曾采用含醋酸或柠檬酸等有机酸溶液进行处理。但由于有机酸的残留会引起霉菌的滋生而损坏了影像的质量。为了解决这一矛盾，小西六公司在其超稳定液中采用了一种名为PR的新化合物即质子释放化合物。经过超稳定液处理后的彩色相纸，其所浸含的PR化合物，在干燥过程中随着热蒸发而同时释放质子，并存留在乳剂层内使其pH值发生变化（从弱碱性向弱酸性转变），使干燥后的乳剂层能保持弱酸性。设以含铵离子的化合物当作质子释放剂，则将按下列反应在热蒸发时释放质子。

$$NH_4^+ \xrightarrow{\text{热干燥}} NH_3\uparrow + H^+$$

所产生的质子能长期使乳剂层保持有利于保存的弱酸性。由PR化合物来改变乳剂层pH值的处理技术，称作pH自动适调技术。

（2）残留硫代硫酸盐的影响　胶片、相纸在加工后水洗结束时，如果其乳剂层中残留有硫代硫酸盐，则染料（特别是青染料）的褪色会加速。模拟试验表明，硫代硫酸钠或硫代硫酸钾残留在乳剂层中会使其pH值增高而维

持碱性；但若是硫代硫酸铵，则会使乳剂层 pH 值降低而维持弱酸性。由此得知，用以硫代硫酸铵为主剂的定影液处理过的彩色感光材料，对青染料的褪色会有所改善。通常在彩色感光材料加工中，虽多采用硫代硫酸铵，但由于在海波残留量影响的试验研究中，偏重于硫代硫酸盐残留物的不利影响，而上述铵盐的有利因素常被忽略。

通常认为残留在乳剂层中的硫代硫酸盐，是加速青染料褪色的原因，这只是问题的一方面。问题还在于 pH 值的影响：当乳剂层 pH 值在 5 左右时，即使有硫代硫酸（盐）离子残留，则不但青染料的褪色现象会减轻，相反地还会导致青染料密度出现相应上升的倾向。这也表明，在保持适当的 pH 值而具备相应的稳定条件下，残留硫代硫酸盐的影响并不是导致色褪变的唯一因素。

在与水洗处理有关的变褪色问题上，由于青色比黄、品红两色染料更不稳定，而它的褪色变化也最快。因此，主要把青褪色抑制住，便能使彩色影像的整体色变褪放缓而改善其保存性。

（3）残留铁螯合物的影响[7]　在彩色冲洗加工中，当用作漂白剂的铁螯合物未被洗除干净而残留于乳剂层时，彩色影像中的青染料在保存期间的变褪，会因此而受到抑制。但是，在显影加工过程中未经反应而留存于乳剂层内的部分成色剂（主要是未经偶合的品红成色剂），将被残留的 EDTA-Fe 络盐所氧化，从而促成了黄色污染的发生。残留成色剂氧化的原因由于乳剂层中的三价铁离子作用的结果。如果不存在 Fe^{3+} 而只存在 Fe^{2+}，则不能发生这种氧化反应。

为了消除上述残留铁螯合物可导致的各项有害影响，小西六公司研制出了一种能防止产生黄色污染的 SIS 技术，即把构成氧化分解反应的 EDTA-Fe^{3+} 加以掩蔽处理，使之难以参与成色剂的氧化反应。所谓 SIS 化合物就是一种金属螯合剂的螯合物 [SIS-M]，M 为金属离子，其化学反应如式（10）所示。

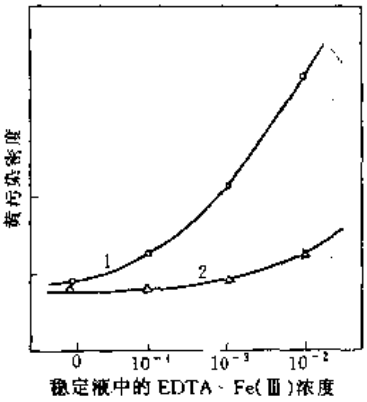
$$\underset{\text{（红褐色的 } Fe^{3+}\text{）}}{\text{EDTA-Fe}} + \text{SIS-M} \longrightarrow \underset{\text{（无色的 } Fe^{2+}\text{）}}{\text{SIS-Fe}} + \underset{\text{（无色）}}{\text{EDTA-M}} \qquad (10)$$

从反应式中可看出，使成色剂氧化分解的 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+}，并与 SIS 相螯合而掩蔽，使之难以转化成 Fe^{3+}，从而抑制了乳剂层中未发色的品红成色剂被氧化分解，黄色污染的发生也就由此而得以抑制。

SIS 技术可用下例进一步说明：在稳定液中加入羟基亚乙基二膦酸镁螯合物（HEDP-Mg），使 EDTA-Fe（Ⅲ）转化为无色、无害的螯合物 HEDP-Fe（Ⅱ）。反应如式（11）所示。

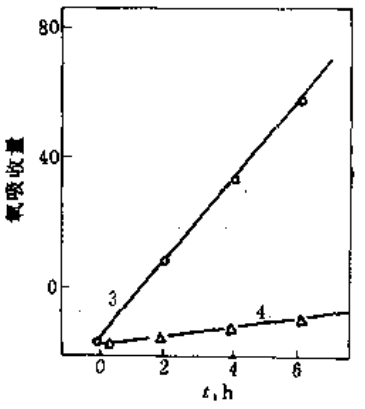
$$\underset{\text{红褐色}}{\text{EDTA-Fe（Ⅲ）}} + \underset{\text{无色}}{\text{HEDP-Mg}} \longrightarrow \underset{\text{无色}}{\text{EDTA-Mg}} + \underset{\text{无色}}{\text{HEDP-Fe（Ⅱ）}} \qquad (11)$$

经过上述稳定处理的影像，其色稳定性可得到优于常规水洗处理的效果。图 13 列出了加用与不加用 SIS 化合物两种情况下的黄色污染密度的催化活性被“封锁”而获得的相应效果。



1. 不加 SIS 化合物；
2. 加 SIS 化合物

a



3. EDTA - Fe(Ⅱ)；
4. HEDP - Fe(Ⅱ)

b

图 13　SIS 化合物的作用

a. SIS 对黄污染密度的影响；

b. Fe 络合物吸收氧的变化

（4）霉菌滋生问题　若长时间用少量水进行循环水洗时，在管道系统内往往会产生霉菌。这些霉菌若留在照相材料的乳剂中，保存在宜于生长霉菌的湿度（60%以上）和温度（15℃以上）环境下，发霉率就会很高。照相材料上的霉菌繁殖使某些染料被霉菌分泌物分解而引起褪色。如彩色相纸中的青染料就会被霉菌的酸性分泌物分解而生成“红斑”。为此，超高稳定剂水溶液不含霉菌生长所需的养料，而且又加入了一种高效防霉剂。这种防霉剂是属于异二氢噻唑之类的化合物，是美国环保厅认可的一种常用于化妆品和食品包装纸的防霉剂，所以防止了霉菌的产生。从而实现了少量长时间循环使用的无水洗法。

以超稳定处理取代水洗，它不仅满足了环保要求，而

给小型加工点的普及提供了方便，而且所加工的影像产品的保存性也得到多方面的改善。模拟试验表明，经过超稳定处理(无水洗)的照片，比一般水洗的照片，其耐保存期约可延长20年。如果使用为注重保存性而特制的彩色相纸，在超稳定处理条件下，其耐保存期会延长近50年。

以超稳定处理为补偿的无水洗工艺，其应用范围还会扩展，彩色感光材料的加工工艺也将因此而产生巨大变革。今后随着开发进展，使加工时间更为缩短，药液补充量极度减少，尤其是超稳定处理的发展应用，机械操作维护更加简便，显影机将由此而更加小型化等等，可以预期照相应用范围必将有迅速的扩展。

6.5.4. RA-4冲洗工艺

RA-4冲洗工艺是1986年柯达公司推出的一种新工艺，是为加工以氯化银为主要感光剂的新型彩色相纸2001配套使用的。这种套药的冲洗速度快、药液保存性好、性能稳定，加工出的照片质量大有改进，彩色还原更为逼真、鲜亮，照片的本底更为白净，色彩反差有所增强，色牢度也有所改善。这种套药不仅具有快速、低补充、无水洗和高质量等优点。并且可以利用再生剂和补充液与收集的显影溢流液相混合，可以回收60%的显影液，使加工药液成本降一半左右。因此这种加工工艺和新型彩色相纸的使用，将成为彩色照片制作的一个发展方向。

RA-4冲洗工艺过程见表10。

表10 RA-4冲洗工艺过程

工 序	时间,s	温度,℃
彩色显影	45	37.5
漂定	45	37.5
稳定(或水洗)	90	28～34
总计时间	180(3min)	

RA-4套药的化学组分未予公布，根据文献资料介绍可知，此工艺中所采用的配方有以下几个特点。

(1) 彩色显影液中不再使用苯甲醇。苯甲醇对柯达彩色片冲洗具有显影促进作用，成为彩色显影液配方中经常采用的一种成分。但由于苯甲醇具有一定的毒性，其化学耗氧量也较大，不利于环境保护等缺点，此外，显影液中的苯甲醇被带入漂定液后，易形成青染料的隐色体，降低青色密度。不采用苯甲醇后，即使在低pH值下进行漂定处理，也不会产生隐青。这样就可以采用较低pH值进行漂定，使加工速率有所提高。因此，新设计的显影液中均不再使用。

(2) 显影液中不含硫酸羟胺或盐酸羟胺，羟胺是一种抗氧化剂，能减缓彩色显影剂被氧化。在彩色显影液中经常与亚硫酸钠一起作为保护剂使用。羟胺的缺点是本身有毒性，而且易与彩色显影剂氧化物作用，从而降低形成染料的效率。因此，在研究出新的性能更为理想的抗氧化剂后，羟胺就被取而代之了。

(3) 显影液中含亚硫酸钠量大为减少。在新的彩色显影液中已取消或将亚硫酸钠的含量降低到1/10，以保证在显影过程中得到充分的发色。

(4) 防灰雾剂采用了氯化物，在传统加工工艺中，溴化钾(或钠)是最常使用的防灰雾剂。它在不影响感光材料其他性能的前提下，具有良好的防止灰雾生成的效果。但在RA-4冲洗工艺中，由于被加工的彩色相纸是以氯化银为主感光乳剂，用溴化物防灰雾剂会产生抑制过度的现象。对氯化银乳剂防灰雾效果较好的氯化钾就在新的冲洗工艺中取代了溴化物的位置，而且价格较低廉。

(5) 可采用较低pH的漂定液。由于采用了氯化银乳剂，其定影速度比溴化银乳剂要高。为了使漂白速度与定影速度相匹配，可以采用较低pH值的漂定液，使漂定速度有所提高，而不致产生隐色染料。

柯达公司的报道强调，RA-4冲洗套药具有显影液补充量小，可降低补充液对环境的影响；在使用或保存中，显影液pH值的稳定性好；采用了专利保护剂，有效地防止了显影剂的氧化；并在溶液中加入了防污染剂，使加工出的照片洁白、悦目等特点。

RA-4代用配方举例见表11～表13。

表11 彩色显影液

成 分	数 量
水,mL/L	800
乙二醇,mL/L	15
四聚磷酸钠,g/L	2
N,*N*-二乙基羟胺,g/L	10
CD-3,g/L	5
碳酸钾,g/L	30
氯化钾,g/L	2
荧光增白剂,g/L	1
pH值	10.8

表12 漂定液

成 分	数 量
乙二胺四乙酸铁铵二水化合物,g/L	60
乙二胺四乙酸,g/L	3
硫代硫酸铵(70%水溶液),mL/L	100
亚硫酸铵(40%水溶液),mL/L	27.5
pH值	7.0

表13 稳定液

成 分	数 量
5-氯-2-甲基-4异噻唑啉-3-酮,g/L	1
1-羟亚乙基-1,1-二膦酸,g/L	2
pH值	7.0

试验结果说明，RA-4 套药不宜用以冲洗以溴化银乳剂为主的彩色相纸，因其青色及品红色染料密度及反差大幅度降低，使色彩平衡严重受损。用 EP-2 工艺冲洗 2001 彩色相纸效果较差，黄染料的最高密度较低，但其质量可以被接受。用 RA-4 套药及工艺冲洗 2001 彩色相纸，能获得较大的显影宽容度，非常适合高温快速的加工要求，在显影不足或过度时，都能得到较为满意的效果。

7. 彩色感光材料的性能与测定

感光测定是照相科技的一个重要组成部分。它的核心内容是求取感光材料在接受不同的光照后所产生的各种照相响应，并制订出一系列表征受试材料技术特性的各种参数。根据这些参数来评价感光材料质量的优劣。

彩色片的感光测定的原理及方法与黑白片感光测定基本相似。都需经过曝光、冲洗、密度计量、绘制特性曲线、求取反应受试感光材料特性的有关参数。

7.1. 曝　光

彩色胶片曝光用的感光仪和黑白片测定用的构造相同（见摄影　1. 综述）。但对光源的光谱成分要求更为严格，测日光型彩色片时，光源的色温应为 5500K；灯光型彩色片的曝光色温应为 3200K。调制胶片平面上接受不同照度的标准光楔应是中灰的，以免改变光源的色温，产生计量误差。对曝光时的温度、湿度及曝光时间都有一定的要求。

7.2. 冲　洗

应严格按照国际标准规定的原则，采用胶片制造厂家推荐的配方及工艺进行冲洗。

7.3. 密度计量[8]

密度的定义见摄影　1. 综述。彩色密度的内涵是非常丰富的，除了由于对 3 个不同的感光层需要分别求出其红、绿、蓝 3 种密度外，还由于彩色片应用目的和测量条件的不同而产生了多种不同的密度类别。其主要类型归纳如图 14 所示。

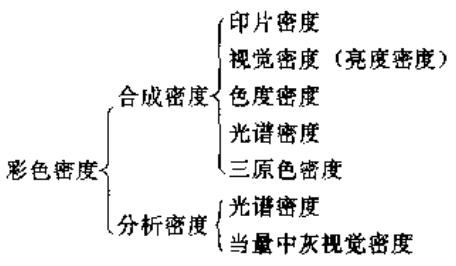


图 14　密度的不同类型

上列的多种密度中，常使用的有以下几种。

(1) 合成密度　所测量的是三个染料层对一定波长范围的辐射能的密度总和。由于染料的有害吸收，在测量某一波段的光辐射（如：红、绿、蓝光）的吸收，其中包括了相应染料对它的主吸收，也包括了另外两种染料对这一光辐射所产生的副吸收。如：蓝光的合成密度，它包括了黄染料对蓝光的主吸收，也包括了品红和青染料对蓝光的副吸收。

在胶片制造和洗印生产中，进行一般感光测定时，测量这种密度是最方便与实用的。

(2) 分析密度　由于存在有害吸收，每一个染料层对三种原色光都具有一定的吸收，可测出三个密度值，这就是分析密度。分析密度的测量可以了解每个染料层的特性。对胶片制造、设计与研究工作有重要的意义。

(3) 印片密度　密度测量中，接受器或滤光片与接受器组合所产生的光谱敏感性，和制作中所用正片（及印制正像用的其他感光材料）的光谱敏感性一致，所测出的密度值。由于彩色片有 3 个不同的感光层，其印片密度应当有红、绿、蓝 3 组数值。

(4) 视觉密度　又称亮度密度。密度计的接受器或相应滤光片和接受器的组合，所产生的光谱敏感性与人眼的明视觉光谱光效率函数相一致时测出的密度。主要用于彩色正片和彩色反转片的测量。

(5) 光谱合成密度　是用单波长光测量的合成密度。用波长与所产生的密度值绘成的光谱密度曲线，能用以了解彩色胶片的颜色特性。

(6) 当量中灰视觉密度　在彩色感光材料其感光层中产生一定密度的某种染料，叠加相应数量的另外两种染料后，产生一定量的中性灰色，这个中性灰色测出的视觉密度即为该染料的当量中灰密度，简称当灰密度。如：一定量的黄染料叠加一定数量的品红和青染料，产生 1.50 的中灰视觉密度，则黄染料的当灰密度为 1.50，相应的品红和青染料的当灰密度也各为 1.50。这种密度对研究胶片中 3 个染料层的特性和它们之间的匹配状况以及对彩色片影调再现的研究有重要的参考价值。

(7) 三色滤色镜密度　又称三原色密度。是使用方便、设备简单，在实际工作中使用最多的一种密度类型。在密度计中加用满足一定要求的红、绿、蓝 3 种滤光片，获得 3 种原色光，进行测量，得到红、绿、蓝三色密度。根据其用途和要求三色密度可分为任意三色密度和状态密度两类。

测量三色密度所用的三原色滤光片应满足以下要求：严格符合要求的光谱通带，应不通过红外辐射，有的光谱透过率曲线要求无交叉。此外，滤光片的光谱透过率峰值应接近于彩色胶片中产生黄、品红、青染料的最大吸收波长。

a. 任意三色密度　所用滤光片是任意的三原色滤光片，常用的是雷登 W92（红）、W93（绿），W94（蓝）。对这类密度计只要有可靠的重复性，即可满足一般控制

质量的要求。这种密度既不是印片密度，也不是色度密度，而是一种任意的合成彩色密度，其色感应函数是由具体滤光片、光电元件等偶然组合的。

b. 状态密度 是为了满足某些测试工作的需要，模拟其工作状态且便于测试的一种密度类别。经常使用的有M状态和A状态密度两个类型。

(a) M状态密度 采用特定的滤光片调整密度计光学系统的光谱成分使接受器的光谱响应与典型彩色正片相似的一种密度类型。专门用于彩色胶卷、彩色电影负片与中间片密度的测定。

(b) A状态密度 采用特制的滤光片调整密度计光学系统的光谱成分使接受器的光谱响应与标准人眼视觉响应相似的一种密度类型。测出的效果与视觉感应相接近，专用于测量供观赏彩色正性材料密度之用，如彩色电影正片、彩色反转片等。

上述两种密度是国际感光界普遍采用的。在一般商品说明书中大都采用。

7.4. 绘制曲线

与黑白片感光测定相同，以曝光量对数 $\lg H$ 为横坐标，所测出的各级密度为纵坐标，绘出受试材料的特性曲线。黑白感光材料只有一条特性曲线，而彩色感光材料具有三个感色性不同的感光层，可分别测出感蓝、感绿与感红三层的特性曲线（如图15所示）。

通过特性曲线可求出彩色片的最低密度（D_{min}）、最大密度（D_{max}）、感光度、平衡感光度、反差系数、平衡反差、宽容度等一系列特性。

7.4.1. 最低密度

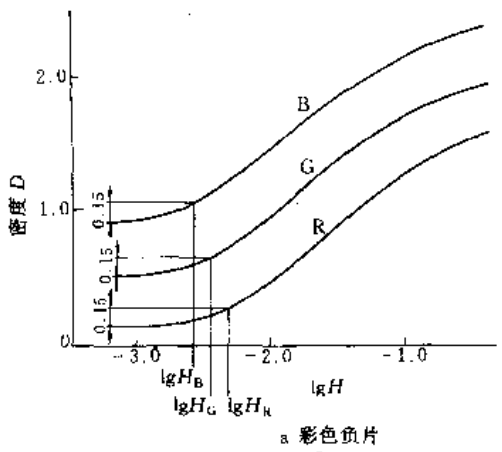
由乳剂灰雾、片基密度与马斯克成色剂密度三部分组成，由于彩色负片与中间片均带有橙红色的马斯克成色剂，使各层的最低密度都有不同程度的增大。彩色电影负片各层的 D_{min} 大约是 D_{minB} 0.90～1.0，D_{minG} 0.50～0.60，D_{minR} 0.20以下，彩色照相负片各层的 D_{min} 大约是 D_B 0.60～0.75，D_G 0.50～0.60，D_R 0.25以下。供观赏用的彩色正片 D_{min} 是越低越好。

底片上的马斯克成色剂能校正有害吸收，改进色彩质量，但由于它有较高的最低密度使对影像的判断造成困难。随着新型成色剂和功能性成色剂的采用，减少了染料的有害吸收，增加了层间效应，使底片的最低密度有所降低。

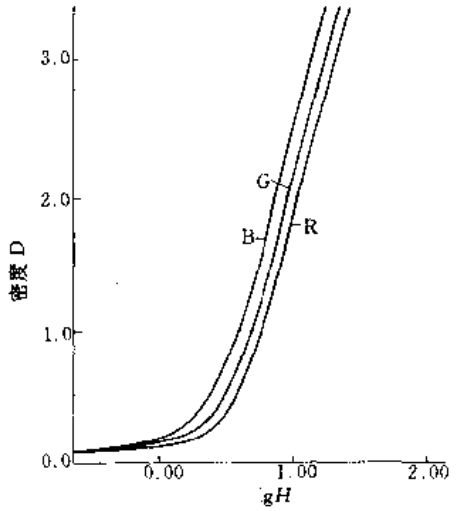
7.4.2. 最高密度

指各感光层特性曲线顶端的密度。

由于彩色负片乳剂中使用了马斯克成色剂，使三个染料层的最大密度产生明显的差别。感蓝层的最大密度约为2.50左右，感绿层的最大密度约为2.0左右，感红层的最大密度约为1.60左右。



a 彩色负片



b. 彩色正片

图15 特性曲线

7.4.3. 感光度

世界各国彩色片的感光度都是采用国际标准ISO 5800所规定的条件求出的。中国彩色照相负片感光度国家标准GB 2924—82是等效采用了上述标准。具体求法是：在特性曲线上取密度为 $D_{min}+0.15$ 处作为基准点，在3条特性曲线上分别求出该密度点所对应的曝光量对数 $\lg H_B$、$\lg H_G$、$\lg H_R$，见图15a。然后定义：H_m 为感绿层基准点和另一最低感光层基准点所需曝光量对数的平均值计算出的曝光量，即：

$$\lg H_m=(\lg H_G+\lg H_S)/2 \text{ 或 } H_m=\sqrt{H_G\cdot H_S}$$

式中 H_G ——感绿层密度为 $D_{min}+0.15$ 处的曝光量；

H_S ——感光最慢乳剂层在产生密度 $D_{min}+0.15$ 处所需的曝光量。

则感光度算术值：$S=\dfrac{\sqrt{2}}{H_m}$

对数值的计算：$S^{\circ}=1+10\lg\frac{\sqrt{2}}{H_m}$

所求出的感光度的表示方式为：感光度数值前加 ISO 字样，如对感光度为 100 的胶片以 ISO 100/21°表示（21°表示相当于德国 DIN 制 21°，见摄影　1. 综述）。

这种感光度求法的主要优点是考虑到绿色在彩色摄影中的重要性及防止摄影曝光不足。

7.4.4. 平衡感光度

彩色胶片 3 层乳剂的感光度并不总是相等的，常常存在差别，其大小可用平衡感光度表示。

首先分别求出彩色片各层的感光度，方法是：求出与基准点密度相对应的曝光量，然后按下式算出各层的感光度。

$$S=\frac{\sqrt{2}}{H_{D_{min}}+0.15}$$

以 3 层中最高感光度数值与最低感光度数值之比值，即为平衡感光度。平衡感光度是确定彩色感光材料色平衡和宽容度的一个重要因素。理想彩色负片的平衡感光度应等于 1，而实际使用的彩色负片的平衡感光度常常大于 1，在 2 左右。

7.4.5. 反差系数及平衡反差

彩色片有三条特性曲线，可求出 3 个反差系数。理想的彩色片 3 层反差系数应相等，只有这样才能使影像的各个部分得到正确的色彩还原，但实际上除了要求严格的片种外，如彩色负片和中间片，一般照相用的彩色胶卷常达不到这种要求。彩色片的平衡反差就是用以表示 3 层乳剂之间差异的情况，它是以最大反差系数与最小反差系数之差来表示的。理想的平衡反差应为零，但由于胶片制造、保存、冲洗等原因，很难达到理想的要求。一般认为平衡反差不应大于 0.15。

7.4.6. 宽容度

指胶片能按正比关系记录景物亮度反差的范围，即特性曲线直线部分所包容的曝光范围。彩色片在 3 条特性曲线上都可求出各自的宽容度，但作为彩色片的总体，其宽容度是 3 条曲线共同的直线部分所包含的曝光量范围。

彩色胶片其他性能的求法，如分辨率、RMS 颗粒度、MTF 等与黑白感光材料相同（见摄影　1. 综述）。

8. 其他类型彩色感光材料

8.1. 染印法彩色片

又称特艺色彩色片[9]。1933 年美国特艺色公司研究成功了一种新的制作彩色影片的方法。它是摄影技术与精细印刷技术相结合的一种新的制片工艺。制作过程非常复杂，而且有多种不同的工艺，但主要程序可以分为：摄影，制作蓝、绿、红分色浮雕片，浮雕片分别吸收黄、品红、青染料，各种染料分别叠印在空白片上等。其成色过程见彩页图 16 所示。

8.1.1. 摄　影

染印法早期采用的是一种特殊的分光摄影机。见图 17。

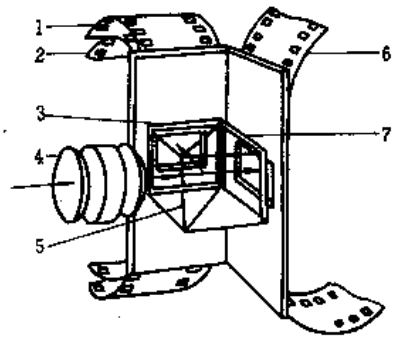


图 17　分光摄影机结构

1—带蓝光吸收层的感蓝黑白底片；2—接受红光影象的全色黑白底片；3—能透过蓝、红光的品红滤色镜；4—镜头组；5—镀有金膜的棱镜面；6—接受绿光影像的全色黑白底片；7—只能透过绿光的绿滤色镜

摄影机将景物通过棱镜分光，分成红、绿、蓝 3 个分色像，同时拍摄在 3 条黑白负片上。这种摄影机所拍出的影像质量很好，色彩也很鲜艳。用它摄制了很多优美的彩色影片如《红菱艳》、《出水芙蓉》等传世之作。但这种摄影机比较笨重，给摄影工作带来很多不便。到了 50 年代，由于伊斯曼彩色负片质量明显提高，用它拍摄的底片通过分区模片法，使染印出来的拷贝质量能和 3 条黑白片分光拍摄的效果相媲美。因此 1965 年三色分光摄影机即被淘汰。

目前，认为质量最好、采用较多的染印法制片工艺是用多层彩色负片拍摄出的底片，用分区模片直接分光印制出 3 条分色浮雕片。

8.1.2. 制作分色浮雕片

分区模片是分别感受蓝、绿、红三原色的胶片，3 种胶片配套使用。通过蓝、绿、红三原色滤光镜分光印片，加工成浮雕后，使它们分别吸收黄、品红、青染料进行叠印。

根据染印工艺的特殊性，对浮雕片有如下的基本要求。

(a) 应采用涤纶片基，它的强度大、不变形、几何尺

寸稳定、吸水胀量小，能在反复叠印过程中，不发生断片和影响叠印的准确度。

(b) 由于曝光时光束必须通过片基后印出影像，所以对片基的均匀度有较高的要求。

(c) 应该使用不能染色而对乳剂层有极大粘合力的树脂底层，如偏氯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯三元共聚物等。

(d) 要求使用高反差细颗粒的正性、未坚膜乳剂。乳剂中加有足够的阻光物质。阻光物质的作用在于降低光强，防止光线穿透乳剂层并减少散射光，保证影像的清晰度。对分区浮雕片的乳剂必须按分光的要求进行光谱增感。

(e) 对浮雕片所用明胶的分子量分布与物理机械性能都有特殊的要求。

(1) 印片 所用印片机的定位机构必须精确、稳定，以保证三色浮雕片在染印时能准确地叠合，得到清晰的影像。

印片时光源必须通过片基面曝光，使贴近片基的乳剂能根据曝光量的大小，经显影后，生成厚薄不同的浮雕紧贴在片基上。

(2) 坚膜显影 曝光后的膜片在专用的黑白显影液中进行坚膜显影。显影剂为邻苯三酚和米吐尔(metol，对甲氨基酚硫酸盐，M 显影剂)，曝过光的卤化银与邻苯三酚显影剂反应生成金属银和邻苯三酚氧化物，邻苯三酚氧化物就地迅速地与线型明胶大分子反应形成网状的交联明胶大分子(坚膜明胶)。线型明胶大分子能溶于热水，而交联明胶大分子则失去可溶性。在显影后的热烫工序中，将未被显影部位的明胶洗去，留下被坚膜的明胶影像而成浮雕片。浮雕上的影像是由厚薄不同的坚膜明胶层组成，其最大厚度不超过 3μm。曝光量大的部位浮雕厚度高，染色时吸收的染料多，叠印后，染印画面上的染料密度大；而曝光量小的部位与之相反，叠印后，画面上的染料密度小。这样，就可以根据浮雕厚度的不同而得到彩色密度深浅不同的染印片。

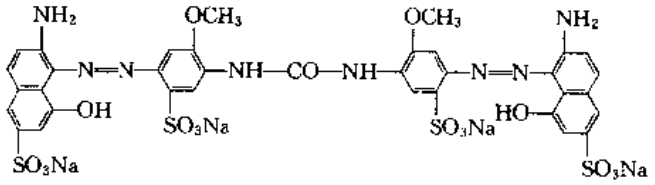
8.1.3. 染料吸收与叠印

叠印前，浮雕片应吸收足够的染料，用回洗调色技术，从浮雕片上洗去多余的染料，而留下的染料量在染印后使之能符合密度适中、色彩平衡的要求。经回洗调色后，按品红、青、黄的顺序将染料叠印到有声带的空白片上，即可得到声画俱佳的彩色电影拷贝。

(1) 染料 染印法使用的是酸性染料，品红、青、黄三色染料必须配套使用。对染料的主要要求：应有良好的溶解度；对浮雕的染色应是可逆的，可用回洗调色来控制密度；有较快的上色和转移速度；不会使浮雕中毒(堵塞)；染料的光谱特性、消光系数和对明胶媒染剂的结合能力应符合彩色还原的要求；有较好的清晰度等。

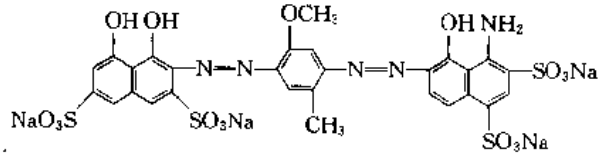
根据大量实践证明，下列的一组染料，其综合性能比较理想。

a. 品红染料 (37)



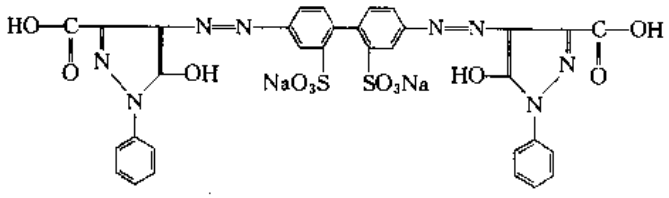
(37)

b. 青染料 (38)



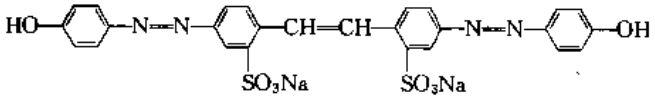
(38)

c. 黄染料 (39)



(39)

d. 亮黄染料 (40)



(40)

(2) 空白片 空白片的染料接受层主要是由涂在片基上的明胶与媒染剂所组成。对明胶的坚膜度要适当，过硬，会影响染料的转移；过软，则会粘附在浮雕片上使之堵塞。

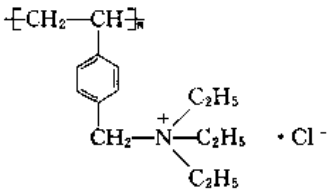
媒染剂又称染料固着剂，对染印质量有决定性的影响。它的主要作用是在叠印过程中与从浮雕片上转移过来的染料发生作用，结合成为不溶性的有色沉淀物“染料-媒染剂”染色体，有效地制止了染料在明胶层的横向扩散；增大明胶层的染料容量以及加速染料从浮雕向空白片上的转移速度，大幅度地提高了影像清晰度和彩色还原质量。

由于染印法染料皆为酸性偶氮染料，从染色机理来看，都是以带负电性的有色阴离子基团来使明胶着色的，因此作为媒染剂的物质，一般均采用能在酸性介质中电离成为带正电活性基团的高分子化合物。媒染剂是以高分子化合物作为主链，在分子链上接上对酸性染料具有固着能力的活性基团所组成。作为主链的有：聚苯乙烯、

聚甲基乙烯基酮、聚甲基丙烯酸甘油酯、聚丙烯腈等；接上去的活性基团有：氨基、叔胺基、季铵基、肼基、胍基、双胍基等。

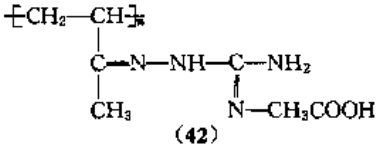
在实际生产中使用的媒染剂有以下几种。

a. 聚苯乙烯三乙基季铵盐（41）



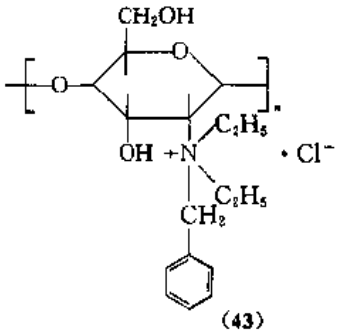
(41)

b. 聚甲基乙烯酮氨基胍（42）



(42)

c. *N*,*N*-二乙基-*N*-苄基甲壳素季铵盐（43）



(43)

(43)是中国自行开发、使用的一种良好的媒染剂，不仅媒染性能优良，而且原料资源丰富、成本低廉、合成工艺简便、无三废污染。

可以看出染印法彩色片制作工艺具有以下特点。

(a) 色牢度好，色彩鲜艳、饱和、层次丰富和质感性强等。

(b) 所使用的胶片结构简单，比多层彩色片容易制作。

(c) 工艺流程适合自动流水线，可以高速、大量地生产彩色拷贝。

近些年来，由于电影事业在世界范围内处于不景气状态，采用染印法制作电影拷贝的厂家日益减少，但通过技术改进是否能再度兴起尚难断定。利用这种技术制作广告灯箱片的市场仍有较大的开发前景。

8.2. 银漂法彩色感光材料

银漂法胶片是一种直接获得彩色正像的感光材料，也属于减色法彩色片类型。但其成像过程及原理与常规多层彩色片迥然不同。它是把黄、品红、青 3 种染料事先分别加到对应的感蓝、绿、红的 3 个乳剂层中。胶片在曝光后，进行黑白显影，在乳剂层中形成黑白银影。并按含银量的比例，将染料漂白，而未曝光部分仍留有染料，未反应的银被氧化成银盐与未曝光的卤化银一起在定影中溶去，即可得到直接彩色正像。

这种成像原理的构想远在 1889 年由 R. E. Liesegang 和 E. H. Famer 所提出[10]。1929 年 B. Gaspar 制出了第一批银漂法胶片，但只能用于制作半调影像。直到 1963 年汽巴公司才正式生产出汽巴克罗姆印相片（CCP），使这种感光材料得到实际的应用。此后，在质量品种上逐渐地得到改进，应用范围也日渐扩展。在彩色摄影、广告制作、航空片的复制与放大，档案存贮、印刷以及医学、生态学等方面都有一定的应用。

中国大连电影胶片研究所于 70 年代初开始研究银漂法胶片，1975 年研究成功了用于电影复制的银漂法胶片，1979 年通过技术鉴定开始在影片复制和印刷制版上应用。到 80 年代后期该所已先后研究成功了 7601 和 5442 电影复制片、放大片、幻灯片、直拍相纸、放大相纸等新品种。

8.2.1. 原　理

银漂法胶片的涂层结构与一般多层彩色片相似，最上层为保护层，以后依次为含黄染料的感蓝乳剂层，隔层，含品红染料的感绿乳剂层，隔层，含青染料的感红乳剂层，底层及透明片基或纸基。

成色过程如图 18 所示。

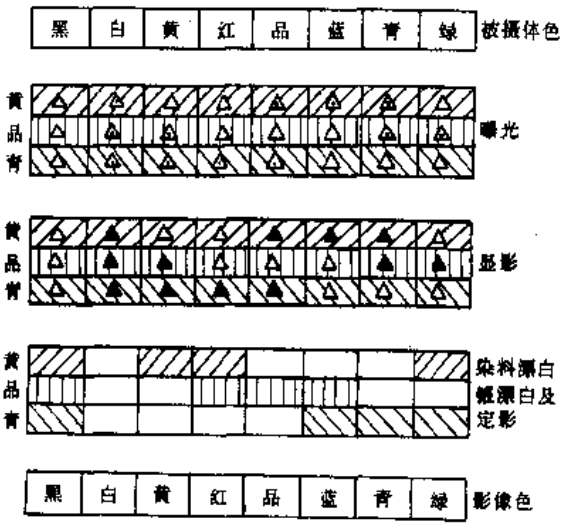


图 18　银漂法彩色感光材料的成色过程

银漂法的技术关键是银在染料漂白中所起的重要作用。黑白显影后生成的银影，在染料漂白时，染料被漂白的量与银密度成正比。银密度高的部分染料被全部漂去，而未曝光、显影部分由于无银存在对染料不起漂白作用。

其简要过程可认为：银先将染料中的偶氮基（—N═N—）还原成联胺，再进一步还原成氨基化合

物。在理论上一个偶氮基需要4个银原子，才能还原为无色的氨基化合物。其反应过程如下：催化剂A在银表面被还原：

$$4Ag+2A+4H^+ \longrightarrow 4Ag^+ + 2AH_2$$

使染料的偶氮基还原成联胺，本身重被氧化：

$$-N{=}N- + AH_2 \longrightarrow -HN-NH- + A$$

联胺进一步还原成氨基化合物：

$$-NH-NH- + AH_2 \longrightarrow -NH_2 + H_2N- + A$$

综合以上三式得：

$$-N{=}N- + 4Ag + 4H^+ \xrightarrow{A} -NH_2 + H_2N- + 4Ag^+ \qquad (12)$$

对银漂法所用的染料有如下一系列的要求：

(a) 具有良好的光谱吸收，符合减色法染料的要求；

(b) 不窜层、不扩散；

(c) 鲜艳、耐光、色牢度好；

(d) 染料易漂白，漂白分解物易从乳剂层中除去，三色染料漂白速度一致。

8.2.2. 冲洗加工

目前，银漂法彩色感光材料的加工工艺均采用三浴新工艺，即黑白显影、漂白（染料和银同时漂去），定影三个步骤。

(1) 黑白显影　采用主要显影剂为菲尼酮（phenidone，1-苯基-3-吡唑啉酮）和对苯二酚的黑白显影液，除了一般黑白显影液中含有的保护剂、促进剂和防灰雾剂以外，还含有某些附加剂。如漂白染料所需的催化剂等。显影温度（30±0.5)℃，显影时间3min。还可根据情况的变化，调整显影温度和时间。

(2) 漂白　根据黑白显影后产生银影像的厚薄，按比例进行染料漂白，同时银影像被氧化为可溶性银盐。由于组成影像各点的银量是固定的，因此能漂去的染料量也是固定的，延长漂白时间不致于使彩色影像进一步减薄。漂白液中应含有以下几种物质。

a. 强酸　一般为硫酸，使漂白液的pH值保持在0.1～1.0之间。

b. 氧化剂　用于氧化银影，过去多采用赤血盐，但由于造成环境污染，现已改用硝基磺酸等有机氧化剂。

c. 银配位体　为使银的电位降低到零或低于标准电极电位，须加入一个与银形成络合物或不溶性银盐的配位体，如硫脲和溴化钾。

d. 稳定剂（抗氧化剂）　使药液稳定性好，如酸性硫醇化合物。

e. 漂染催化剂　是银漂法特有的助剂，它应对黄、品红、青染料具有良好的漂白催化作用，采用的化合物有：吩嗪类以2-羟基-3-氨基吩嗪漂染性能较好；吖嗪类以萘嗪性能较好。这两类催化剂用于透明材料漂染浴。喹噁啉类以6-甲氧基-2,3-二甲基喹噁啉和2,3,6-三甲基喹噁啉具有良好的溶解性和适宜的氧化还原电位，有良好的漂染性能。漂白温度（30±1)℃，漂白时间3min。

(3) 定影　采用一般硫代硫酸铵定影液，定影温度(30±1)℃，定影时间3min。

8.2.3. 特　点

(1) 色稳定性高　采用的是较稳定的偶氮染料，据测定银漂法彩色片的色牢度为英国纺织工业标准的5～6级。一般多层彩色正片由于受到显影剂偶合反应的限制，所形成的染料色牢度差为2～3级。一般认为银漂法彩色片的色牢度为多层彩色正片的3～10倍，且黄、品红、青3层染料的色牢度相近，因此不易产生失真的色调。

(2) 色彩还原质量好　选用有害吸收很低的酸性偶氮染料，可高度提纯，因此所产生的彩色影像色彩透明、纯正、鲜艳、饱和。

(3) 清晰度高　由于乳剂层中分别含有黄、品红、青染料，曝光时减少了形成影像光的散射，因而画面的锐度高，轮廓清晰。

其主要缺点是感光度低，这是由于乳剂层中的染料吸收了大量的光，降低了曝光效果。但是近几年来，由于彩色负片感光度大幅度地提高，使感光度低的问题可得到一定的补偿。

9. 摄影技术新进展

摄影诞生150多年以来，摄影技术的进步和事业的发展，感光材料制造技术及质量的提高起着关键的促进作用。感光材料信息容量的增大、清晰度的改进、颗粒度的降低以及色彩还原质量的改善等在多方面促进了摄影技术的变革。例如：由于信息容量的增大，用小型画面拍摄也能得到很清晰的影像，使摄影器材趋向小型化。感光度的提高不仅扩展了摄影技术的应用范围，而且减轻了要求大孔径摄影镜头设计与制造的压力，也促使了摄影设备的简单化。

9.1. 带镜头的胶卷

又称一次性相机[11]。彩色片感光度的提高与质量的改进降低了业余照相者对照相机复杂性的要求。80年代中期ISO 400彩色胶卷的制造技术已趋成熟，其色彩还原质量、清晰度、颗粒度、宽容度等性能指标已接近ISO 100彩色胶卷的水平。用ISO 400的彩色胶卷可使一般摄影用的相机大为简化。用光圈为11，简单有机玻璃镜头，快门速度固定为1/100s，内装ISO 400彩色负片的一次性相机可在户外各种条件下拍摄得到满意的效果，这是由于彩色负片的曝光宽容度已可达到6～7档光圈之缘故。如果相机内装简单的闪光灯则可满足在室内、夜

间拍摄的要求。由于在这个系统中相机的价格与一卷彩色胶卷基本接近，故它的正式名称为带镜头的胶卷。

近几年来，这种相机得到了迅速的发展，年销售量已超过 1 亿多台，其主要原因是具有以下特点。

(1) 结构简单、价格低廉。适宜在旅游景点，特别是在海滨和潮湿地带使用，不必担心损坏和丢失。

(2) 这类相机易于制造，可以制成各种不经常使用，又有某些特殊需要的型号，如全景画幅、近摄、远摄、水下摄影、立体摄影相机等，使摄影爱好者不必投入更多的经费去购买各种功能不同且不经常使用的、价格昂贵的照相机。

(3) 操作简便、不必校对距离，1m 以外的景物全部清晰。

(4)体积小、重量轻，避免了因装片不当而造成废品。

(5) 拍出的照片质量，除了能充分满足一般摄影要求外，还可以放成大幅照片供展览用。

这类相机的主要问题是只用一次后即丢弃，经济上造成浪费，增加了消费者的负担。更重要的是增加了工业垃圾，不利于环境保护。因此开发能多次应用的这类相机，将是一个发展方向。

9.2. 先进摄影系统

1996 年柯达、富士、尼康、佳能、美能达 5 家知名的大公司研究制造成功了一种新的摄影系统，并开始投入市场。这个先进摄影系统 (advanced-photo-system) 在传统摄影技术的基础上融入了现代最先进的计算机控制技术和电磁控制技术，使照相机、胶卷、暗盒以及其加工设备都发生了很大的变化。世界上已有 70 多个摄影器材制造厂家加入这个系统的行列。在 1996 年 2 月美国 PMA 国际照相市场贸易展览会上展出了 APS 新型照相机竟达 37 种之多[12]。1996 年 4 月这个照相系统正式向市场销售。它的问市是照相技术一次重大的变革，受到摄影界密切的关注。这个系统的主要技术包括胶片、照相机、冲扩设备。

9.2.1. 胶　片

近十多年来，彩色胶片制造技术飞跃发展，产品质量大为提高，用最新技术所制成的彩色负片，一个标准的莱卡 (leica) 画幅容纳的信息量可达 18 兆字节，用它放大成 1m 多宽的照片仍能得到满意的效果。因此，对一般摄影来说，用传统的莱卡画幅 (36mm×24mm) 已显得多余了。因此 APS 胶片的宽度为 24mm，底片的最大画幅面积为 30mm×17mm。画幅尺寸的缩小说明照相机的体积与重量也可以进一步的袖珍化。

80 年代初，柯达公司生产出了在胶片背面涂有透明的磁性薄层，其光学密度约为 0.1 左右，这种胶片首先用于电影胶片中。在这个涂磁层上可记录影片拍摄、复制与制作中的各种信息，还可记录相当于电话质量的声音信息。APS 系统采用的就是这类带有涂磁层的胶片，能记录胶片的型号、厂家、片长、片格号、ISO 感光度以及拍摄时的一系列数据，如画幅格式、光圈、快门时间、日期以及指示和记录照片加工条件的信息，并可以通过扩印机将某些必要的信息打印在照片的背面。

许多参加 APS 系统的厂家专门生产了高质量的彩色负片，如富士公司应用了超均匀细颗粒，颗粒大小比现行的彩色胶卷减小约 1/2。柯达公司将 T 颗粒技术充分应用于 APS 胶片中，使影像质量明显提高，在 ISO100 胶片中应用了 T 颗粒技术和新改进的立方颗粒技术；而 ISO200 胶片是在三色层中均应用了 T 颗粒技术；ISO400 胶片则全部采用 T 颗粒技术。阿克发公司应用了提高表面性能的多层结构颗粒乳剂，提高了清晰度，其 Futura 400 胶片涂层竟达 17 层之多。

9.2.2. 照 相 机

体积均有所缩小，重量减轻。在展览的 30 多种照相机样品中，体积最小的为 102.3mm×57mm×28.8mm (柯尼卡 BMS 100)；重量最轻的是 135g (尼康 Nuvix mini)。取景器一般具有 3 种画幅格式，即标准格式、高清晰度电视格式和全景格式。只要按下 3 个选择钮中的一个，即可选择 3 种画幅格式中的 1 种，且所选的规格被记录在胶片的磁层上。由于画幅面积变小，有利于实现相机镜头更大的变焦比，更小的镜头长度和更大的镜头相对孔径。有些厂家的 APS 相机已配有 4 倍的变焦镜头。

暗盒及装片方式有很大的变化，采用的是全部装入、不露片头的新式暗盒。只要将暗盒装入照相机，盖好机盖。相机的装片系统会自动将胶片从暗盒中沿着胶片平面向外推出，然后向前卷进收片轴，避免了装片失误而使整卷胶片未曝光的事故。为了保持胶片有足够的挺度与平整度，胶片的支持体已由三醋酸纤维素酯片基改为聚萘酸乙二醇酯片基。

在暗盒的一端设有胶片曝光状态的视觉指示标志。这些标志可以为摄影者提供暗盒中所装胶片的曝光或冲洗状态。这些标志包括：未曝光、部分曝光、已曝光未冲洗和已冲洗胶片 4 个标志。摄影者根据工作需要可中途换卷，而不会出现重复曝光。

9.2.3. 冲扩设备

许多厂家为 APS 系统生产了专用冲扩设备。主要特点是根据底片上提供的各种信息，自动地提供所要求的冲洗条件，并可在照片背面印出必要的信息。胶片在冲洗完成、冲放照片后，底片被送回原来的暗盒中。顾客将得到一张所拍摄照片的索引。包括：照片序号、每张照片所选的格式、暗盒的编号和扩印条码等内容。便于重新扩印或放大照片时，不必再拿照片与底片对照，从而保证了底

片的清洁与安全。

9.3. 照相光盘

摄影技术已由卤化银单一的媒体发展到化学成像与电子成像相结合的多媒体时代。这个时代将化学影像的高质量与电子影像的方便性灵活地结合在一起，大大地改进了影像的摄取、复制处理和传输等手段，成为今后摄影技术的发展方向。1992年柯达公司与荷兰菲利普公司向市场投放的一种新成像系统——照相密致光盘(Photo-CD)就是多媒体成像系统的一个成功的创举。被认为是摄影技术发展史中新的里程碑。

几年来，Photo-CD（以下简称PCD）的应用市场日益扩大，国外许多传统的照片加工部门已将PCD技术作为正常的服务业务。PCD的工作过程如图19所示：当顾客把拍好的35mm彩色胶卷（负片或反转片）送到加工点后，经过冲洗和扩印，可以得到一卷底片（或幻灯片），以及从各张底片扩印出来的许多彩色照片，这是彩扩点的常规工作；如果顾客需要把影像存入光盘中，扩印点可将冲好的底片（包括反转正像），通过PCD扫描器进行扫描，并数字化后输入柯达PCD数据处理机（计算机工作站），经处理后的影像信号，被送入PCD写入器，以数字形式将影像记录在密致光盘中。存在光盘中的影像通过PCD还像机可在家用电视屏幕上观赏，也可以通过CD-ROMXA驱动器在个人计算机监视器上观看，并可以进一步对图像进行处理。此外，输入PCD数据处理机的信号，从另一端输进PCD目录检索印片机中，将影像缩小成指甲盖大小的缩微照片，并把24张缩微照片排列编号印在一张卡片上，将卡片贴在光盘的盒套上，以便在观看时按号迅速地找到所要看的图像。

PCD成像系统共包括5个基本部件，这些部件的名称及其大致的功能如下。

(1) PCD胶片扫描器，用以扫描35mm底片上的图像并将它数字化。这种扫描器可提供5种不同的分辨力。它们的横向与纵向的像素分布分别为：128×284（约73000个像素）；512×768（约40万个像素），其分辨力略高于一般电视机；1024×1536（约160万个像素），分辨力比高清晰度电视要高；2048×3072（约630万个像素），可复制出11in×11 in(11 in即279.40mm)的照片，其质量与从35mm底片放大的照片相同，达到了专业照相的质量水平。

(2) PCD数据处理器用于影像处理加工，具有自动校色、密度校正、影像合成和数据压缩等功能，采用的计算机为太阳微机系统（sun micro system）。

(3) PCD CD-ROMXA驱动器用以读出光盘中存储的影像信息并输入数据处理器中，以便阅览与处理，或用于光盘复制和照片制作的工作中。

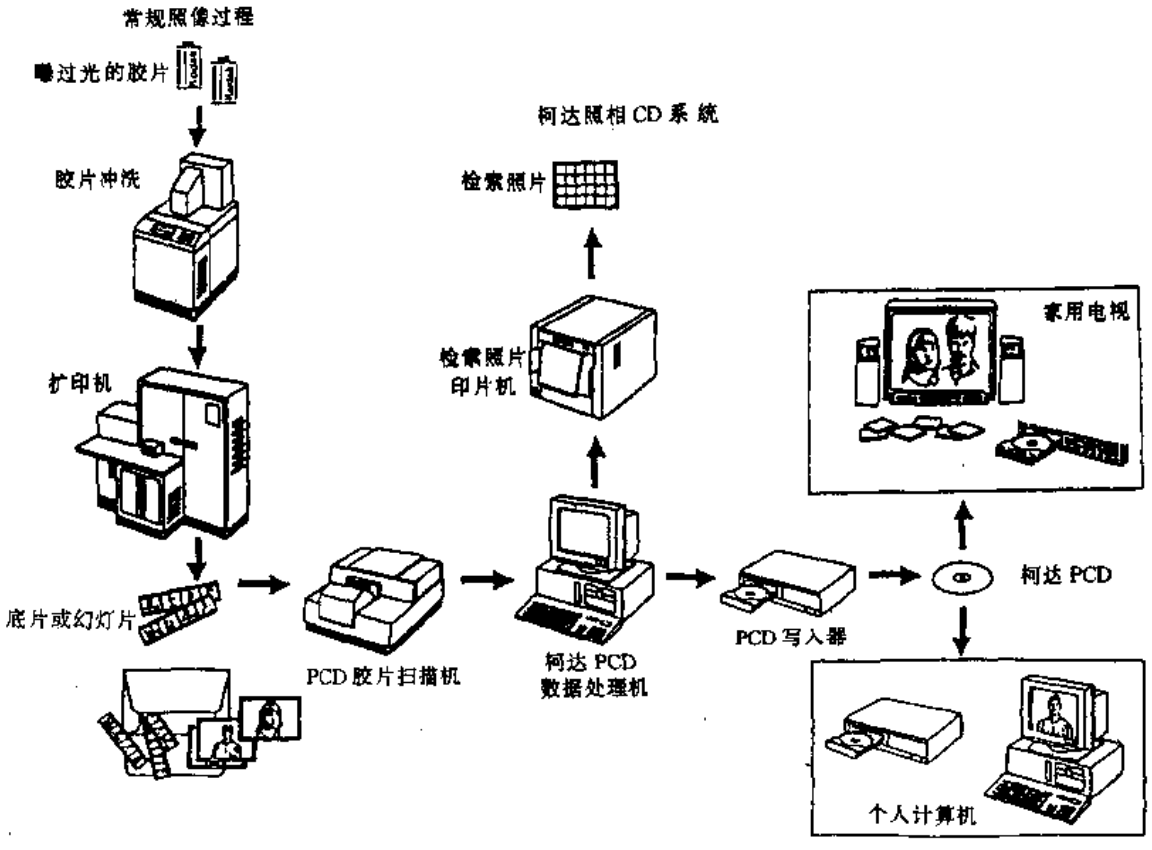


图19 柯达Photo-CD工艺过程示意图

(4) PCD 写入器用于将数字化了的影像数据写入 PCD 盘中。

(5) PCD 印片机是一种染料热转印法的彩色印片机，可以印出不同尺寸的照片。

PCD 光盘与现在市面上流行的 CD 唱片有所不同，CD 唱片是先制作一个母盘，然后用压制法大量复制，它是以铝为反光物质，抗腐蚀性较差；PCD 光盘则是通过影像工作站将所选择的图像分次写入，采用的反光材料是一种抗腐蚀性较好的物质，使影像的保存性有所改善。

一张 PCD 光盘的总信息容量为 600 兆字节（一字节为 8bit），可储存 100 幅画面，每幅画面平均含有 4.5～6 兆字节。一幅 35mm 原底画面的信息量为 18 兆字节，经计算机工作站把它压缩到 6 兆字节（压缩 2/3），这种压缩对影像质量不会产生可觉察的影响。

Photo-CD 系统有以下几方面的特性。

(1) 它是目前多媒体成像杂交体系中最佳组合方式，反映了当前影像科技已达到的新水平，能满足摄影者多方面的要求。

传统照相是以银盐感光材料为基础，无论是摄影还是复制，都是通过对卤化银感光材料（胶片或相纸）进行曝光和显影等化学处理而获得固定的照相影像。银盐感光材料的成像质量高，有非常好的清晰度和很大的信息容量，能充分表现被摄物体的细部与质感。一幅以高质量照相机拍摄的 ISO 100 彩色照相负片画幅（24mm×36mm）的分辨率为一般电子照相机的 40～20 倍，为一般电视机的 16 倍、高清晰度电视机的 4 倍。因此，银盐感光材料是目前获得高质量照相影像的最佳途径，其影像质量在相当长的时间内仍会居于领先地位。所以用 35mm 照相底片为 Photo-CD 的起点是一种最佳选择。此外，从市场开发的角度来看，传统照相机的结构比电子照相机简单，价格也较便宜，而且目前世界上在使用中的照相机已有 5 亿台以上，是广大摄影爱好者所熟悉的现成摄影工具，在这个基础上与电子成像系统相结合是易于推广的。

电子照相的主要缺点是拍出的照片质量差，照相机价格高，难以为用户普遍接受。它的优点是摆脱了暗室操作，没有污染环境的废液排放；最重要的优点是便于对影像增优处理，通过计算机工作站可以对影像着色，或改变原有的色彩而调成美观满意的颜色，可以使褪了色的照片恢复原色，也可抹去瑕点，除掉某些不需要的背景以及对影像中某些局部进行修改。由于高分辨率的影像扫描器、大容量计算机以及高清晰度染料热转移彩色印片机和密致光盘的问世，大大提高了电子影像复制系统的技术质量，使之达到了专业摄影的要求，预计 Photo-CD 的问世及推广使用，将对摄影艺术的发展起到推动作用。

(2) PCD 既是照片的存储器，也是底片的存储器，它的体积小（直径为 12cm），易于保存，是一种电子照相簿。据专家介绍，PCD 的影像保存寿命与现代最佳彩色照片相当，但由于它是数字式的记录，可以经过多代次的复制而不会降低影像质量，经若干年后复制一次，可一代一代地复制下去，就可以永远保持照片原有的质量。

(3) 从电视机屏幕上观看照片，特别是从高清晰度电视机屏幕与直接观看照片相比，另有一番风趣。电视机屏幕亮度较高，色彩饱和，影调的亮度表现特佳，显得更为透彻明朗。此外，一般家用电视机的屏幕大多为 20 in (50.8cm) 左右，相当于放大 16in (40.64cm) 的照片，比一般常见的扩印照片要大许多倍。观赏效果也好得多。虽然 PCD 上录入 100 帧照片与放大 100 帧 16 英寸照片相比，价格也是能被接受的。此外，由于 PCD 照片的分辨率比电视机屏幕要大很多倍，在观看照片时，还可以局部放大而看到特写的效果，其质量不会因放大而受到损失。

(4) 具有广阔的应用前景。除了上述的一些功能与应用范围外，由于 PCD 的分辨率高，还有许多功能正在开发中。例如国际医疗界正在试验将它应用在病变诊断和对某些疑难病症的会诊工作中，会诊时，专家们不必亲临现场，只需通过 PCD 影像的传递，就可以根据所显示的图像进行病情研讨；出版界也在考虑将它作为台式出版机加以应用；政府机关、档案部门、文件和照片保存部门对之都表现出了很大的兴趣。

对于照相界来说，主要的用途是可以方便地进行高质量影像复制，无论是透明的底片或正片，还是不透明的照片都可以复制。这套技术最具有吸引力的地方，是通过计算机工作站可以非常方便地进行影像增优与照片合成，因为影像一经数字化后，就可以对之进行任何的加工处理。除了可以清除画面中的干扰物外，还可以对焦点不实或由于曝光时震动所造成的发虚影像进行弥补修正，可以对照片的不同部位任意着色，可以补救画面中意外的情况（如由于眨眼而造成的闭目）。摄影家们对照片后期加工进行影像合成的技术是非常有兴趣的，这是第二次制作的机会，可以作出许多优美的照片。

摄影艺术是建立在科学技术的基础上发展起来的，随着科学技术的发展，必将为摄影艺术的发展提供更加方便与完美的创作手段。因此，从事传统照相技术的科技人员，除了对卤化银照相体系进行坚持不懈的努力外，使这个具有悠久历史，但仍然充满活力的成像体系，继续闪耀着光辉。此外，更有必要注意影像科学技术发展的进程，积极采用新技术，迎接摄影技术新时代的到来。

参考文献

[1] Grant Haist, "Modern Photographic Processing", vol. 2, chap. 9, John Wiley & Sons, Inc., 1979.

[2] 张景禹，《彩色胶片》，287 页，轻工业出版社，北京，1987 年。

[3] 金驾东，“银盐感光材料的新进展”，电影技术，(9)，1(1987)。
[4] 姜子文，“功能性成色剂的新进展”，影像科学与实践，(4)，(1991)。
[5] 邹竞，“彩色胶片制造技术（上、下）”，电影技术，(2)，(1991)；(3)，(1991)。
[6] 朱璧英，“无水洗加工彩色相纸”，影像科学与实践，(4)，1(1992)。
[7] 纪家麒，“无水洗彩色照相加工”，影像科学与实践，(1)，49(1990)。
[8] Ryan, R. T., “Principles of Color Sensitometry”, SMPTE, 1974.
[9] 黄明智等，《彩色电影染印法》，中国电影出版社，北京，1981年。
[10] 陈培殿，“我国研究银漂感光材料进展”，影像科学与实践，(1)，(1989)。
[11] 金驾东，“一次性相机的特点与市场分析”，摄影与摄像，(11)，(1995)。
[12] 刘金德，“高级照相系统产品介绍”，感光材料，(4)，(1996)。

基本参考文献

1. James, T. H., “The Theory of the Photographic Process”, 4th ed., The MacMillan, Co., New York, 1977.
2. Hanson, W. T. Jr., Brewer, W. L., “Principles of Color Photography”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1953.
3. Eynard, R. A., “Color: Theory and Imaging Systems”, SPSE, 1973.

shcying 4. zhijie chengxiang caise sheying

摄 影 4. 直接成像彩色摄影 Photography 4. Instant Photography

赵凤玺 北京电影学院

1. **概述** …… 129
2. **原理** …… 130
2.1. SX-70一步摄影彩色胶片的结构 …… 130
2.1.1. 负片部分 …… 130
2.1.2. 正片部分 …… 131
2.1.3. 加工药液包 …… 132
2.2. 彩色影像的形成 …… 133
2.3. 波拉彩色影像成像 …… 134
2.4. SX-70系统的照相机 …… 134
3. **举例** …… 135
3.1. PR-10一步摄影彩色胶片 …… 135
3.1.1. PR-10胶片的结构 …… 135
3.1.2. PR-10胶片的结构特点 …… 136
3.1.3. 显影过程和成色原理 …… 136
3.2. 波拉维申彩色电影体系 …… 137
3.2.1. 波拉维申胶片的特点 …… 138
3.2.2. 波拉维申胶片的成色原理 …… 138
基本参考文献 …… 139

1. 概 述

胶片曝光后，不需进暗室冲洗印制，可立即获得彩色正像的彩色摄影过程称为“直接成像彩色摄影”，俗称“一步摄影”。它是利用扩散-转移的反转法原理获得影像的。

一步彩色摄影是在专门的照相机或摄影机内完成的。加工药品作为胶片单元的一个部分组合在一起，胶片曝光后，粘稠的加工药品立即被照相机的机械运动从药包中挤出而进入胶片层，其后的加工过程以一个单独的步骤，在胶片内密闭的条件下快速地进行。胶片被逐出相机后，一般可在几分钟内得到质量令人满意的彩色正像。一步摄影法省略了常规摄影中的负片显影、漂白、定影、水洗、干燥、正性材料印片及再加工等一系列繁杂过程，能节省大量时间和药品。它的研制和生产促进了照相化学理论及生产工艺的发展，被誉为“照相术发明百年来的重大发明”。

一步摄影法的创始人是美国波拉公司（Land Polaroid Co.）的兰德（Edwin H. Land）博士。他于1947年2月在美国光学学会上做了有关一步摄影的报告，首次公开提出了一步摄影的设计及理论，1948年就开始了一步摄影黑白片的生产，称为波拉胶片。黑白波拉胶片以常规的卤化银为感光物质，由强碱性的显定合一粘稠液组成的加工剂，均匀地分布在正、负片之间，它使负片中可显影部分的物质被固定，而让未显影的物质被卤化银的溶剂溶解为银络离子，该络离子扩散至正片接受层中，被显影核还原为金属银。正负片剥离后，在正片上可得到黑白正像。感光度由50～100ASA（美国标准感光度单位，下同）提高到1959年的3000ASA，到1961年，已有感光度为10000ASA、并能同时获得正、负像的全色黑白波拉胶片。现已有20000ASA的超高速产品，专供军事、科技和微光下摄影之用。

1963年，波拉公司开始生产彩色片Polacolor。在以后的10年中，波拉公司不断改进胶片质量，并进行新品种的研制。其成果是，兰德在1972年5月的“摄影科学与工程学会”的年会上，提出了“绝对一步摄影”（absolute one-step photography）的报告，这个采用了新相机、新胶片和新方法的体系，称之为SX-70系统。它是正、负片结合在一起组成的一个胶片单元，而不再是以前那种正、负片在相机内叠合，加工结束后正负片又相剥离而得到彩色正片的旧方法了；该系统从胶片曝光面观赏照片，若采用正常的摄影成像系统，所得到的照片与原景物左右方向是相反的。新相机镜头的光学系统进行了特殊的设计，使此问题得以解决；它所采用的新型的金属染料显影剂提高了照片的彩色质量和稳定性。SX-70在光学、电子、物理及化学方面都有新的突破。在此之后，于1975

年，波拉公司推出了色彩更鲜艳的波拉Ⅱ型彩色片(Polacolor 2)；1979年又生产了瞬时超速彩色片(time-zero supercolor)，它在曝光后10s内即开始出现画面，1min后即达到最大密度，比SX-70彩色片的显影速度又提高了一步。在感光度方面的突破是1981年推出了感光度达ISO 600的波拉600。

1976年，美国柯达公司(Eastman Kodak Co.)推出了PR-10直接成像彩色胶片和波拉公司竞争，以图改变波拉胶片独占世界销售市场的局面。PR-10胶片的结构与SX-70大致相同，因采用了直接正性乳剂及色纯度很高的染料释放剂，在具体的胶片结构上有其独到之处。但是，由于波拉公司从1976年PR-10上市起就控告柯达公司侵犯它7项专利权胜诉，因此，PR-10胶片的生产于1988年被迫停止。

1977年，兰德博士又表演和描述了第一个直接成像的彩色电影体系，即波拉维申(Polavision)系统。该系统用加色法成色原理制作的超8mm一步摄影电影胶片，可在拍摄后2min内完成12.8m(42ft)彩色胶片的冲洗而即刻放映。兰德一直期望将一步成像胶片用于电影，但波拉维申胶片问世之际，正值廉价、方便的录相机已趋成熟、开始普及之时，由于生不逢时，加之本身的不完善之处，波拉维申系统至今没有商品出现。

一步摄影胶片除可立即得到照片的优点之外，还由于其感光度较高而广泛应用于文件复制、X射线照相、航空摄影、高速摄影、显微摄影等工业技术领域，每年有相当大的销售量。

2. 原 理

以SX-70胶片为例，介绍一步摄影法彩色胶片的结构、化学原理和成像过程。

2.1. SX-70一步摄影彩色胶片的结构

SX-70系统配用专门的照相机。拍摄时，揿下电动快门使之曝光，0.4s后，胶片单元便从相机中被逐出。起初，并不出现可见影像，在胶片白边之内的影像部分呈均匀的灰绿色，1~2min后即有影像出现，但颜色较淡且不清晰，几分钟后，才成为最后的彩色照片。

SX-70胶片单元在加工前后是一个完全的整体结构，它有三个窄边和一个宽边，外围尺寸为9cm×11cm，画面为8cm×8cm。最外边的两层是聚酯页片，上页是透明的，下页是不透光的黑色聚酯片，它们的结构对称，以保证胶片在任何条件下都保持平整。拍摄时，光通过上面的透明页片在负片层感光，最后形成的影像也通过同一页片来观察。

聚酯片基中间是负片部分和正片部分，负片完成曝光，正片上形成彩色影像。在每个胶片单元宽边的正、负片之间藏有冲洗药包，曝光后，照相机的电动压辊挤破药包，冲洗液挤入正、负片之间，随即在胶片内完成一系列复杂的物理、化学变化。

与常规胶片不同的是，SX-70胶片的设计必须解决使正负片处于同一胶片内的问题、加工液的贮藏问题、彩色影像的组成问题、胶片在相机外显影时的遮光问题、影像的白衬底问题、加工废弃物的处理问题等，这就使得SX-70胶片的结构复杂而巧妙。波拉公司及兰德本人在解决了逐项难题之后，终于使SX 70成为目前使用最方便的胶片体系。

SX-70胶片的结构见图1。其各部分的组成和功用分述如下。

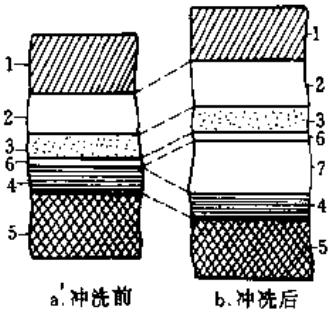


图1 SX-70胶片单元的剖面图

1—透明薄膜；2—聚合酸层；3—调时层；4—负片各层；5—黑片基；6—影像接受层；7—白颜料反光层

2.1.1. 负片部分

(1) 卤化银感光乳剂层 SX-70胶片的感光物质仍为卤化银晶体，乳剂层由3个卤化银的胶层组成，其排列次序与常规彩色负片相同，在加入相应的光谱增感染料后，自上而下分别感受蓝、绿、红光。

(2) 染料显影剂层 SX-70胶片的乳剂层中没有常规彩色片所使用的成色剂，而在每个乳剂层的下边涂有组成正像颜色的染料显影剂。它既是染料分子，又有显影能力，不溶于水而溶于碱性溶液。染料显影剂是在染料的结构上，引入了显影剂组分而构成的。在此，对苯二酚是理想的显影剂，它在中、酸性条件下是极弱的显影剂，而在碱中有极好的溶解性和显影能力。黄、品红、青染料显影剂层分别涂布在感蓝、绿、红的3个乳剂层的下面。作为一个影像的组成部分，染料显影剂除了有能力从负片部分扩散到正像接受层之外，还要求它处在加工前的负片中时，必须是无活性的和稳定的，同时至影像接受层沉积之后和在整个系统的pH值平衡之后，染料必须对光有适宜、稳定的光谱吸收。染料显影剂的光谱吸收曲线见图2。1963年，波拉1型彩色片(Polacolor Ⅰ)所用染料显影剂典型的结构式举例如(1)～(3)。

用在SX-70胶片中的是金属螯合染料显影剂，它是先在染料母体或配价基上导入隔离基，然后和对苯二酚

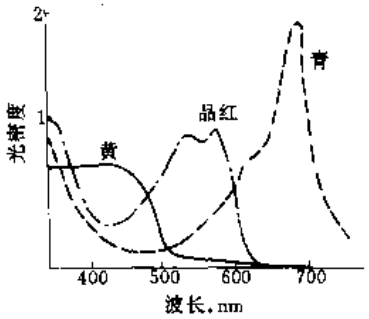
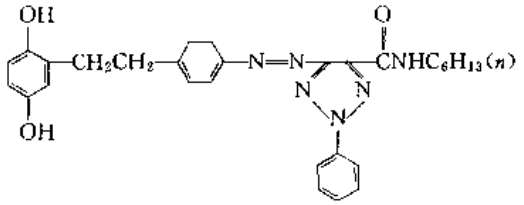


图 2　三色染料显影剂影像的光谱吸收曲线
（三影像合起来的视觉中灰密度为 1.0）

衍生物相结合而成。其特点是具有鲜明的色彩和极高的光稳定性。其结构式举例如（4）～（6）。

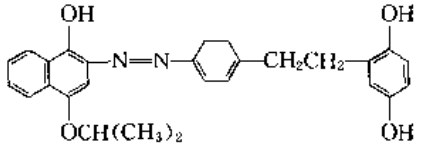
每一个染料显影剂层最初都被定位在相应的卤化银乳剂层下边，以便在加工期间控制它。中间有隔层将 3 组

黄



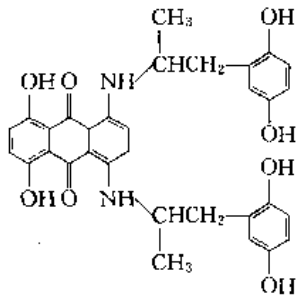
(1)

品红



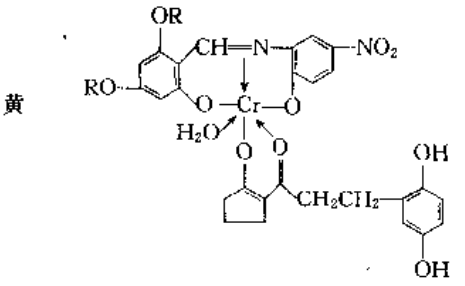
(2)

青



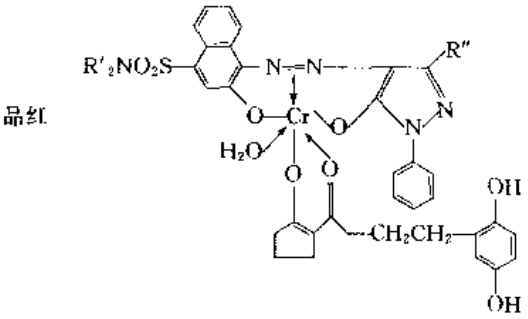
(3)

黄



(4)

品红



(5)

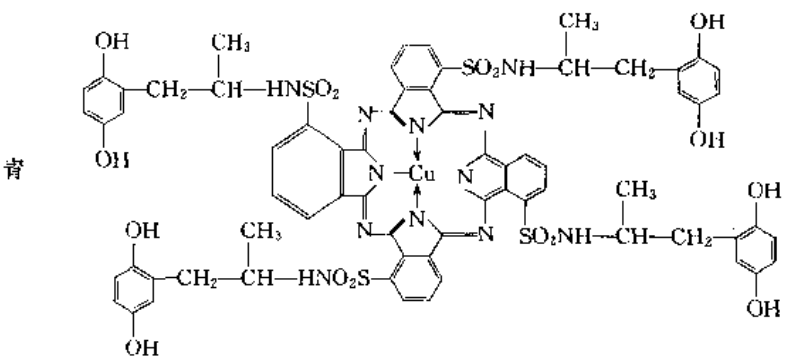
感光层隔开，以防 3 层间相互作用。在曝光时，每个染料显影剂层都起着两个作用，一是为它上面的乳剂层起防光晕作用，二是作为吸光染料保护乳剂层或未曝光层，如黄染料显影剂保护绿、红感光乳剂层免受蓝光的曝光，品红染料显影剂则保护红感光层免受绿光的曝光。

（3）黑聚酯片基　整个的负片乳剂层支持在一个黑色的聚酯片基上，片基厚约 13μm，以保证胶片的硬度和平整。它被染成黑色是为防止胶片在照相机外显影时从背面进光。

2. 1. 2.　正片部分

（1）影像接受层　由聚乙烯醇或明胶等易吸水膨胀的高分子化合物组成的影像层，含有能固定染料的媒染剂。胶片曝光后，在加工碱液的作用下，负片上未曝光区域的染料显影剂分子将扩散到影像接受层形成彩色影像。

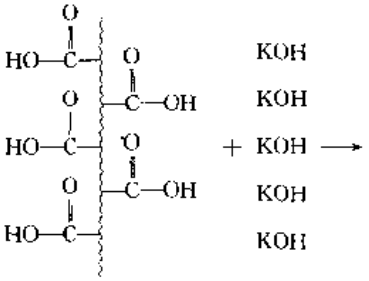
青

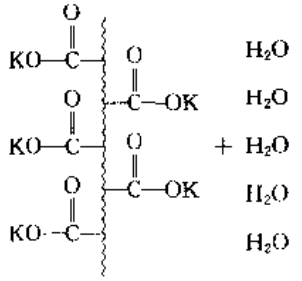


(6)

(2) 调时层 位于影像接受层的上面，由聚合物组成。它能适当地延缓中和作用，避免加工液中的强碱向上面的聚合酸层扩散过快而使显影过程进行得不充分。调整该层的渗透性和粘稠度即可控制时间的长短。

(3) 聚合酸层 位于调时层上面，是含有羧酸基或磺酸基的聚合物。它用其酸性基团中和加工液中扩散过来的碱而生成盐。使用聚合酸是为了防止中和生成的钾盐在胶片系统内扩散。中和反应生成的水向系统内扩散，又促进了加工反应。聚和酸与碱的反应原理如式 (1) 所示。





(1)

(4) 透明聚酯页片 曝光和观察影像时，光线由该页片通过。在聚酯片的外面还涂有一个持久的、厚度为1/4波长的防反光涂层，它既可减低表面反射使眩光减到最小，又可增加页片在曝光和观察时的透光率。

2.1.3. 加工药液包

波拉药包藏在胶片的宽边之中。片边由很结实的白色材料制成，既起到白边的美学作用，又可保证各层结构不受触动。包内药剂包括能冲洗一张负片和同时沉淀一张正像所需要的全部化学药品。药液的成分主要是碱、辅助显影剂、防灰雾剂、增稠剂等，还含有与显影无关但可提供白衬底的白颜料及可遮光的指示剂染料。总量犹如一滴细小的水珠，却可获得 0.008mL/cm² 的新鲜药液。

(1) 碱 主要是氢氧化钾，它在显影及染料扩散的各过程中起着重要作用。当粘稠的冲洗药剂铺展在正、负片之间时，碱立即向胶片的各层扩散，1s 内即可穿透负片各层。当向正片扩散时，受到调时层的阻挡，不能立即到达聚合酸层，返回来再向负片扩散。氢氧化钾的强碱性，使染料显影剂活化，并促进对已曝光的卤化银的显影。随着显影过程的进行，未氧化的染料显影剂逐步扩散到影像接受层，藉助于媒染剂而固定下来，形成彩色画面。氢氧化钾逐渐通过调时层而到达聚合酸层，生成不能扩散的钾盐。反应生成的水又向各层扩散，促进显影及扩散。随着氢氧化钾的被中和，pH 值也相应下降，由显影开始时的 11 以上，下降到 8～9，6min 时即达到中性，那时，彩色照片也达到了稳定。

(2) 辅助显影剂 常用对苯二酚、甲基苯基对苯二酚或菲尼酮作辅助显影剂。在这里，它作为电子传递剂，可加快显影速度和彩色影像的形成过程。由于辅助显影剂的分子比较小，遇到碱后能比染料显影剂更快地到达多层结构的乳剂层，以使显影开始。在各乳剂层中，辅助显影剂离子遇到已曝光的卤化银颗粒，立即传递过去一个电子，使其还原为银，而辅助显影剂本身被氧化为半醌离子。半醌离子再从染料显影剂分子中夺取一个电子，本身又恢复为原来的状态，至于染料显影剂分子，则变为固定的半醌状态。

(3) 增稠剂 包括易溶于碱的羧基甲基纤维素，羧基乙基纤维素及其盐类，其用量由所需的粘度而定，液体粘度可达 30Pa·s (30000cP)。在这一粘度下，液体可以在两页片之间按控制的厚度流布。

(4) 白颜料二氧化钛 曝光之后，二氧化钛白色颜料随同冲洗药剂一起均匀地铺展在正、负片之间。它的作用之一是构成完成照片的白色衬底 (见图 1b)，其影像效果与在铜地纸或涂塑纸上的彩色效果完全一样；作用之二是在显影过程中反射 98% 以上的环境光，与药包中的阻光染料配合，对已感光负片的显影起保护作用。二氧化钛在显影过程中不起任何化学反应，也不妨碍染料显影剂的扩散，它和阻光染料一起对系统的保护作用示于图 3。

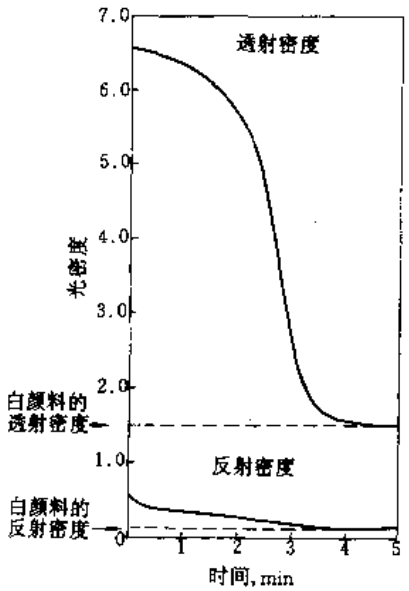


图 3 SX-70 阻光系统在 550nm 波长下，从冲洗开始，透射和反射密度随冲洗时间的变化

（5）阻光染料　当 SX-70 胶片曝光后从相机中被逐出时，显影过程正在负片中进行着。此时，外界光的总曝光量可能是相机内曝光量的百万倍，这就要求加工剂层能够提供彻底遮光的密度至少在 6 以上。正、负片间白色的二氧化钛虽可将大部分的光反射回去，且胶片背面又有黑聚酯片基保护着，但仍有 1%左右的光可能透过白色层进入负片乳剂层。在药包中加入阻光染料就是为解决对少量余光的吸收而采取的措施。阻光染料采用的是高 pH 值下具有高消光系数的酚酞染料，它类似指示剂，在不同的 pH 值下呈现不同的颜色（见图 4）。药包挤破后，阻光染料与其他药剂一起流布在正、负片之间，在显影初期的强碱性介质下，染料呈现不透明状态，可完全吸收外界透进胶片的光，起着阻光作用；随着显影过程的进行和结束，pH 值逐渐下降，至 8 左右时，影像业已形成，阻光染料也随之变为无色。这一技术措施的成功，使 SX-70 系统的加工过程完全免除了暗室。

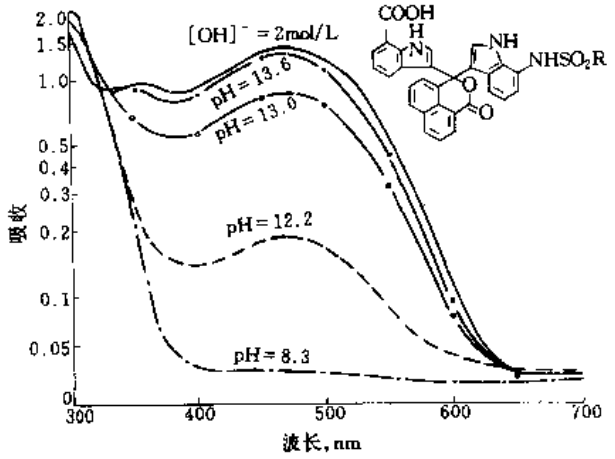
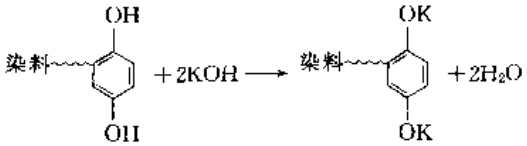


图 4　阻光染料在不同 pH 值时的光谱吸收
（右上为阻光染料的结构式）

SX-70 胶片的上下页片各厚约 0.13mm，内部结构约厚 0.5mm，其中感光负片约厚 0.1mm。该胶片每包 10 张，彼此紧紧贴拢。每包内附有一个新电池、一个黑挡板，其形状和大小与胶片单元相同。由于在胶片单元之间没有附加纸背、引片或连结物，所以整个片包显得比较薄。

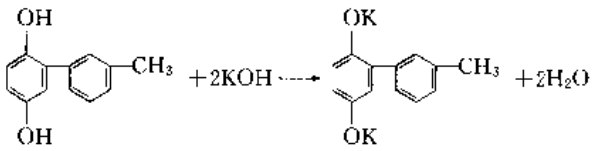
2.2.　彩色影像的形成

彩色影像的形成反应开始于碱在负片层的渗透，结束于染料显影剂在影像接受层的沉积。显影时在氢氧化钾存在的情况下，3 种染料显影剂分子电离为离子状态，如式（2）所示。



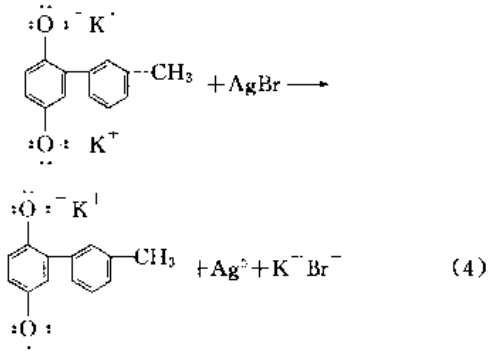
（2）

辅助显影剂在碱性溶液中形成可溶盐而离解，如式（3）所示。



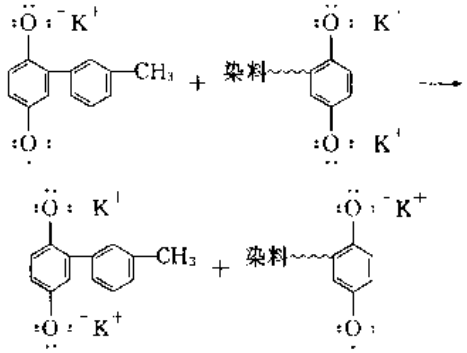
（3）

辅助显影剂离子很快地到达负片乳剂层，凡曝光区域的卤化银立即开始显影，电子由辅助显影剂转移到银离子上，产生一个银原子及一个辅助显影剂的半醌离子，如式（4）所示。



（4）

紧接着，邻层的一个染料显影剂分子传递过一个电子给半醌离子，将其还原为原来的辅助显影剂，而使染料显影剂变成半醌状态，如式（5）所示。



（5）

半醌进一步氧化，导致产生染料显影剂的醌离子，它与含在药包中的季铵盐反应，生成不溶于碱溶液的化合物，使染料显影剂的氧化物失去扩散能力而固定下来。

未曝光部分的染料显影剂遇碱而活化，已溶解的染料显影剂穿过覆盖在它上面的乳剂并继续通过其他各层直达影像接受层，在那儿被媒染剂捕获。当过剩的碱为聚合酸层所中和时，扩散作用也就停止了。由于乳剂层感光多少不同，扩散到接受层上的染料量也不同，由此而形成彩色影像。

在影像形成过程中，乳剂层的显影过程大体完成之后，其邻近的染料显影剂才开始扩散。图 5 表示了波拉彩色片 3 层乳剂的显影速度和彩色影像形成的关系。由图中可看出，在 10s 以前，负片上银的光学密度急剧上升，

10s 后则缓慢上升；彩色影像光密度在 20s 之前上升非常缓慢，以后逐渐加快，至 60s 时达到最大密度。在这里，控制卤化银的显影速度和各染料显影剂的扩散速度是保持彩色平衡的重要因素。

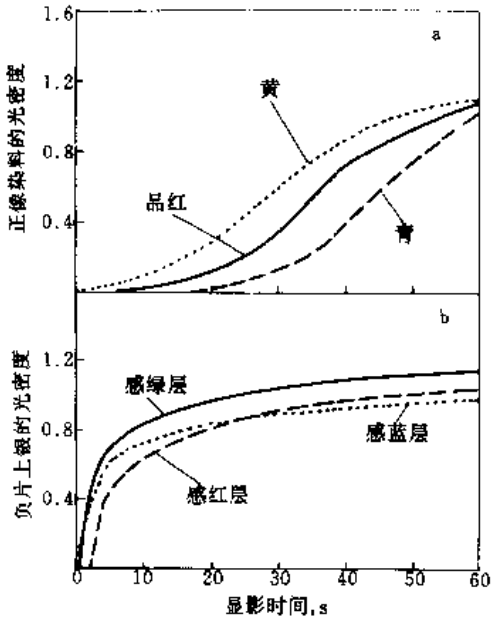


图 5 波拉彩色片的显影速度与影像形成
a. 未曝光部分在影像接受层染料的光密度；
b. 曝光部分在负片上还原为银的光密度

2.3. 波拉彩色影像成像

SX-70 胶片是应用减色法彩色原理，用黄、品红、青染料任意组合而形成各种色彩的。它把胶片上生成的银黑白负像固定在负片上，而让黄、品红、青染料显影剂控制的正像移动至影像接受层形成彩色正像。它是利用扩散-转移法获得的直接反转彩色正像。原景物的各种色彩在 SX-70 胶片上的还原过程可参见图 6、图 7。

如景物为蓝色，曝光时蓝光使胶片的感蓝层感光。显影时，感蓝乳剂层中的卤化银遇碱和显影剂开始显影并还原出银，氧化了的显影剂将相邻层已被碱活化了的染料显影剂氧化为半醌离子，后者再与季铵盐结合生成无活性染料而被固定在负片上；而未感光的感绿、感红乳剂层下面的品红、青染料显影剂遇碱被活化后，向正片部分扩散，运动到影像接受层被媒染剂所固定。品红和青染料叠加在一起，在白色的衬底上显示为蓝色。

如果景物是白色物体，胶片的 3 层乳剂都感光。显影后，相邻层的黄、品红、青染料显影剂都被氧化为半醌离子，再与季铵盐结合而变得无法移动。因此，将没有任何染料扩散到影像接受层，在照片上将显示为白色。

同理，如果物体呈黑色，3 层乳剂都不感光，在碱的作用下卤化银不显影。而被碱活化了的黄、品红、青染料显影剂会一起扩散转移到影像接受层。黄、品红、青 3 补色相叠加，在白衬底上则显示为黑色。

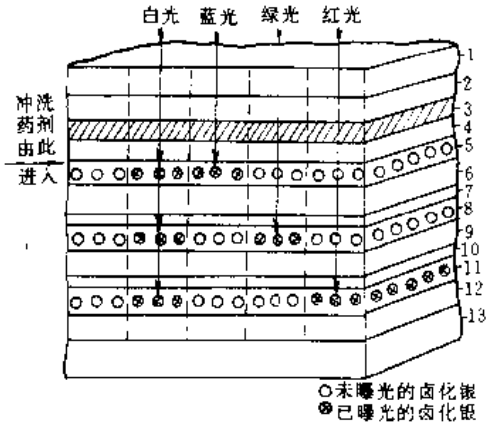


图 6 SX-70 胶片单元在曝光过程中的剖面图
1—透明片基；2—聚合酸层；3—调时层；4—影像接受层；5—感蓝乳剂层；6—黄金属显影染料层；7—隔层；8—感绿乳剂层；9—品红金属显影染料层；10—隔层；11—感红乳剂层；12—青金属显影染料层；13—黑片基

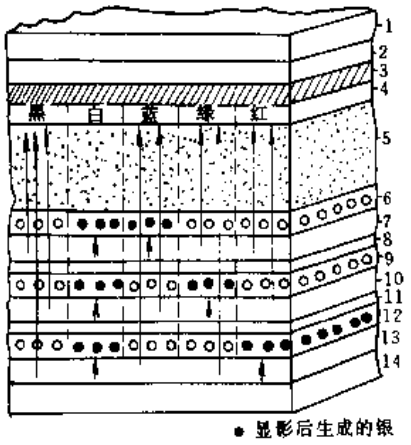


图 7 SX-70 胶片显影及染料扩散示意图
1—透明片基；2—聚合酸层；3—调时层；4—影像接受层；5—冲洗药液和白颜料；6—感蓝乳剂层；7—黄金属显影染料层；8—隔层；9—感绿乳剂层；10—品红金属显影染料层；11—隔层；12—感红乳剂层；13—青金属显影染料层；14—黑片基

概括起来，SX-70 胶片上感了光的负像被固定了，未感光的正像却可移动，后者集中在影像接受层形成了直接彩色正像。

2.4. SX-70 系统的照相机

SX-70 胶片的曝光和加工都藉助于 SX-70 照相机的作用，其中不论是入射光形成的镜像必须和照片上所看到的画面相同的问题，还是将加工药包挤破，把胶片逐出

机外的机械动作，都是靠 SX-70 相机特有的机构解决、完成的。相机和胶片的有机配合，才实现了真正的一步彩色摄影。

SX-70 照相机为折叠式单镜头反光相机。大小为 18cm × 11cm × 3cm，其重量包括彩色胶片在内共约 770g；镜头焦距为 116mm，F8，由 4 片透镜组成。照相机的构造原理如图 8 所示。

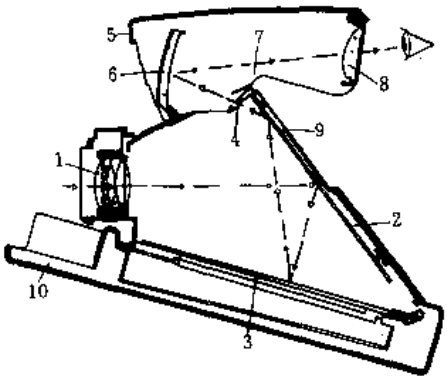


图 8　波拉 SX 70 照相机的构造

1—物镜；2—反射视野镜；3—不透明反射镜；4—进光孔；5—视野装置；6—像形成镜；7—正像；8—目镜；9—后部天井；10—胶片门

入射光线通过摄影镜头 1 后，射向视野反射镜 2，再向调焦用不透明反射镜 3 反射，反射出来的漫射光线又反射至镜 2 上端，借助进光孔 4 进入视野装置 5，在成像镜 6 上沿箭头 7 所示之平面上形成景物的实像，用目镜 8 可观察到。

照相机右侧有一黄色杆，压此杆时，位于照相机前方的胶片门就开启，即可装入片包。当将门回复到原来的位置时，片包最上边的遮光板就自动从照相机底部前端顶出，全机就处于可以摄影的状态。

将闪光灯插销插入镜头上方的闪光灯插口，在取景器内取景，同时拨转镜头斜上方的一个黑色圆盘以调整焦点。然后按一下红色的快门按钮，闪光灯即亮。与此同时，机内电路闭合，使原先处于开启状态的快门关闭。在同一段时间内，胶片表面遮光的不透明反射镜 3 从原来覆盖在片包上的位置跳起到摄影的位置，借磁性而保持在后部天棚处，由于不透明反射屏反面的镜子的作用，就把由镜头射入的光线反射到胶片表面上，接着快门关闭而完成摄影。曝光终了时，反射屏 3 又回到原来的位置以挡住胶片。此时快门开启，从取景器中又可看到景物。

曝光时，利用镜头一侧的受光窗测定被摄体的亮度，用电子快门可自动调节投向胶片上的影像的亮度。

镜子的翻动和快门的开闭等动作，都是靠装在胶片片包中和胶片同样大小、同样厚薄的波拉脉冲电池来驱动完成的。曝光一结束，电池就驱动马达，把已曝光的单张胶片自动挤入机内的一对辊筒之间，并将胶片中的加工药包挤破，使胶片自动加工。当胶片向照相机的前方出口处移动并离开辊筒时，马达就自动断路。此时的胶片夹在出口处并不落下，稍微用力一拉，即可从照相机上取下，2min 内出影，十几分钟后影像最后稳定。

波拉 SX-70 系统是直接成像彩色摄影的典型例子，它的设计和技术对整个彩色摄影术的改进颇具启发意义。目前彩色扩印中新的无水洗工艺、印刷和照相染印法新产品所应用的扩散转移原理，很难说不是受了波拉系统的影响。在一个反对污染环境呼声很高的时代，SX-70 系统的生命力将更显得旺盛。90 年代的同类产品在日本则有 FP-100C，它是正负片剥离式的、具有高质量影像的一步彩色摄影用胶片。波拉公司近年还把波拉胶片应用在护照、证件照片的快速制作上，很受欢迎。

3. 举　例

3.1. PR-10 一步摄影彩色胶片

美国柯达公司于 1976 年生产的 PR-10 一步摄影彩色胶片属于另一种类型的直接成像彩色胶片，它在市场上虽仅流行 10 年左右，但它的结构和成像原理的独到之处，对人们也有一定的启发意义。

3.1.1. PR-10 胶片的结构

PR-10 胶片的结构和 SX-70 大致相似。主要由影像形成部分、影像接受部分、药包和上下两个覆盖页片组成。曝光和观察影像分别在胶片的两面进行。其断面结构见图 9。

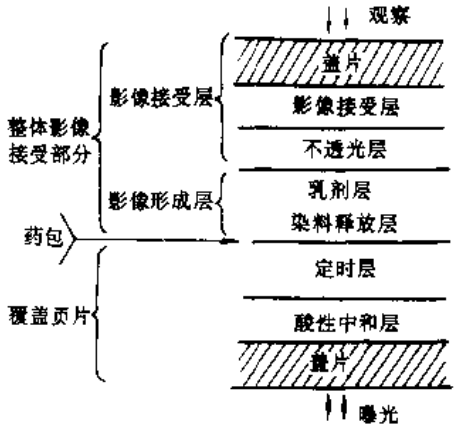


图 9　PR-10 柯达胶片断面示意图

通过一个透明的上聚酯盖片可以看到彩色正像。整体影像接受部分位于胶片的内表面上，它包括一个影像形成部分和一个影像接受部分。前者包括直接正像乳剂层、染料释放层和显影剂氧化产物吸收层（亦称净化层）；后者包括影像接受层和不透光层；位于片边中的药包内

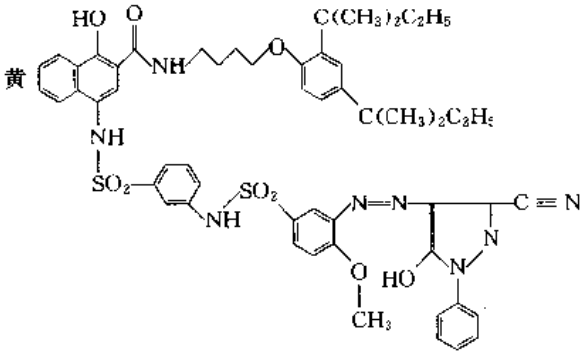
含有加工液和白色的二氧化钛；曝光时是透过下聚酯盖片使胶片感光的；下覆盖页片的内表面是含有显影抑制剂的定时层和一个聚合酸层。

3.1.2. PR-10胶片的结构特点

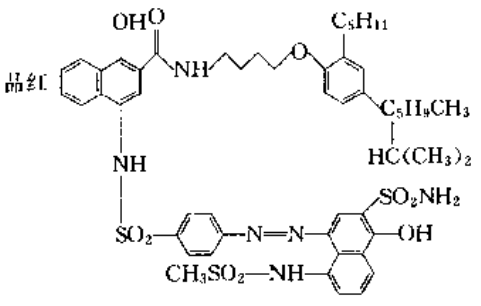
（1）直接正性乳剂 PR-10胶片采用直接正性乳剂，又名直接反转乳剂或内潜影乳剂。这种卤化银颗粒的制法是先生成氯化银颗粒，然后再将其转换成溴化银，最后在颗粒周围构成溴化银的外层。直接正性乳剂在曝光时产生的光电子不像常规乳剂那样在颗粒的表面而是在颗粒的内部被捕获，形成一个内潜影，并成为一个高效的电子陷阱。当用表面显影剂显影时，内潜影能将显影液中的成核剂的电子吸陷入颗粒内部聚集起来，使内潜影增强，但不将卤化银还原为银；另一方面，未曝光的颗粒在显影成核过程中产生的电子被俘获在颗粒的表面，形成表面核心，它在和表面显影剂接触时就可将该卤化银颗粒还原为银。当未曝光的颗粒显影时，已曝光的颗粒不显影，这样，一个黑白正像就直接形成了。

（2）染料释放剂 PR-10胶片的乳剂层中也没有成色剂，其颜色不是在显影时偶合生成，而是由乳剂层的染料释放剂在显影时直接释放出染料而形成的。染料释放剂的一般结构式如（7）～（9）所示。

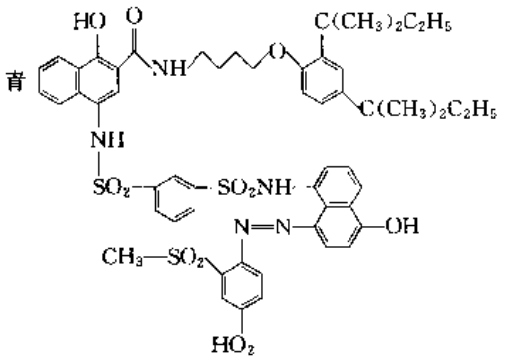
它们的基本结构是一个碱性稳定的 *p*-磺胺酚，通过磺胺基和染料相连。结构中的长碳链是为防止染料串层而设置的。由于染料不是在成色显影时形成的，故有可能选择最佳染料并制成最适宜的特性。染料释放剂在化学上是非活性的，在向受像层扩散时，不会和各层的化学物质起反应，因而，可以获得很好的彩色还原。



（7）

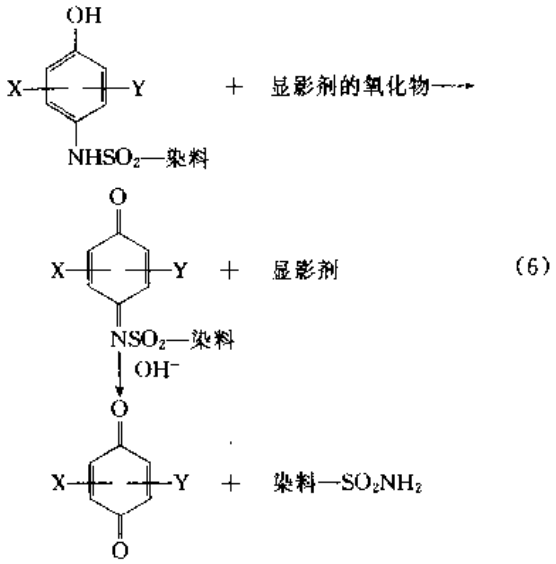


（8）



（9）

显影时，在碱和显影剂的作用下，将发生反应，如式（6）所示。



（6）

染料的释放反应开始于银的还原和显影剂氧化物形成的过程。表面显影剂作为电子的传递剂将电子传给正在显影的卤化银颗粒，本身被氧化，又立即接受染料释放剂给出的电子而获得再生。氧化了的染料释放剂在碱的作用下释放出一个染料分子，并扩散至接受层中。当体系的碱性被中和时，染料停止扩散，形成彩色正像。

与SX-70胶片不同的是，PR-10胶片还设置了显影剂氧化物吸收层，分别吸收显影剂的氧化产物和紫外线，防止前者串层产生杂色，防止后者影响色彩还原。

3.1.3. 显影过程和成色原理

（1）显影过程 PR-10胶片自背面曝光，然后被逐出照相机。当胶片自加工轴之间通过时，粘稠的药液自药包中被挤出，排出的碱、显影剂、遮光剂涂敷在下覆盖页片和影像接受体的负片之间，开始一连串的反应。图10是曝光期间和显影加工期间PR-10胶片结构的断面示意图。

加工过程是在封闭的条件下在相机外边进行的。主要的化学反应是未曝光的卤化银颗粒显影，生成的显影剂氧化物和碱一起作用于染料释放剂，使其染料与不扩

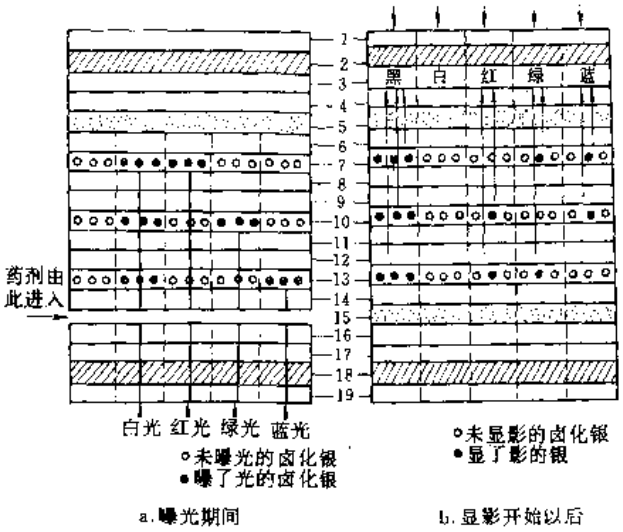


图 10　PR-10 胶片单元断面示意图

1—保护层；2—盖片；3—影像接受层；4—白色不透光反射层；5—黑色不透光层；6—青染料释放层；7—感红层；8—显影剂氧化产物吸收层；9—品红染料释放层；10—感绿层；11—显影剂氧化产物吸收层；12—黄染料释放层；13—感蓝层；14—紫外线吸收层；15—药剂层；16—定时层；17—中和层；18—盖片；19—背面层

散部分的链立即被氧化，于是，溶解于碱的链被切断，释放出可扩散的染料。染料在影像接受层与媒染剂相互作用，它在定时层的酸中和掉强碱后而停止活动，最后形成彩色影像。

当药包释放碱和显影剂时，也释放出黑色的炭和白色的二氧化钛。由粘稠剂组成的不透光炭黑层位于影像形成部分的上边和白色二氧化钛的下边，这两个涂层分别起着不让外界光进入胶片及白色衬底的作用；定时层主要是控制酸性液层的酸向影像接受部分渗透的速度。定时层中含有的显影抑制剂在显影时扩散到影像形成部分，能抑制乳剂层的进一步显影，从而终止染料的释放。中和层含有的酸能中和加工液中多余的碱，以阻止显影的继续进行，并使胶片的最终 pH 值控制在 4.5～5，从而使影像稳定下来。

(2) 成色原理　PR-10 胶片也是应用减色法原理由黄、品红、青染料任意叠加而获得彩色影像的。

例如被摄体是红色，曝光时只有感红层乳剂感光。由于采用了直接正性乳剂，感红层乳剂不显影，而未曝光的感蓝、感绿层乳剂颗粒显影。生成的氧化物和碱一起作用于相邻的染料释放层，相继放出黄、品红染料，它们扩散到受像层，分别吸收蓝光和绿光，在白色的背景上就呈现红色。

如果被摄体是黄色，则感红、绿层乳剂感光但不显影，而感蓝层乳剂显影并释放出黄染料，在白色的背景上显示为黄色。

如被摄体是白色，则感红、绿、蓝层乳剂都感光而不显影，没有一层释放出染料，只有白背景呈现白色。

如被摄体是黑色，则 3 个感光层都不感光而都显影，3 层分别释放出黄、品红、青染料，扩散到受像层，又分别吸收蓝、绿、红光，于是显示为黑色。

PR-10 胶片的尺寸为 9.7cm×10.2cm，周围有边框，画面尺寸为 6.75cm×9.05cm。横下方有一阔边，背面有一盛加工剂的药包。10 张胶片为一包，装在一个 10.3cm×10.46cm×1.9cm 的塑料片包中。胶片包上遮有防光盖板，片包从照相机底部送入机内，可在日光下换片。

该片为日光型，感光度相当于 150ASA。

PR-10 系统所用相机与 SX-70 原理相近。

3.2.　波拉维申彩色电影体系

1977 年 4 月 26 日，美国波拉公司的兰德博士向人们介绍和表演了第一个直接成像的彩色电影体系，这就是波拉维申系统。它由超 8mm 波拉维申胶片、专用摄影机和手提式自动放映机等 3 部分组成。

波拉维申胶片是基于加色法彩屏和银影的扩散转移原理而制成的。长度为 12.8m (42ft)、感光度为 40ASA 的 8mm 胶片容纳在一个密封的片盒中，可供拍摄 3min，并能自动加工而无需干燥。胶片在曝光、加工和放映时都离不开片盒。波拉维申摄影机中的胶片是通过片盒的门来曝光的。曝光时，胶片从供片轴运动到收片轴，曝完光的胶片连同片盒从摄影机中取出来，插入波拉维申的自动放映机中，机上的自动装置立即活动，提供动力，使轴转动起来。当曝了光的胶片开始绕进供片轴时，它自动地剥落胶片盒中一块覆盖在一个小洞上的铂，于是一小滴粘稠的液剂从洞中释出，通过一个小狭缝，由一个涂嘴和一个特殊的涂药棒涂布在运动的胶片表面上，涂层约厚 6.5μm。缠绕结束时，胶片停顿几秒钟，以容影像最后完成。约 90s 后，当胶片朝着相反的方向缠绕时，光借放映机的棱镜，透过胶片将影像以 18 格/s 的速度直接投射在放映机的屏幕上（见图 11）。

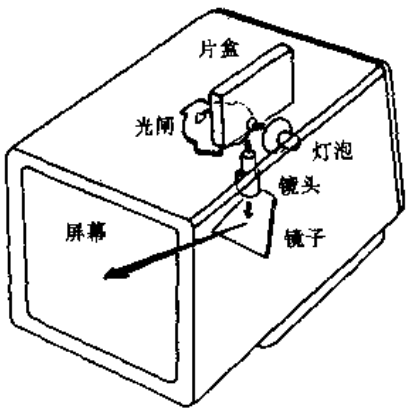


图 11　波拉维申片盒在自动放映机中的位置

(黑箭头示出了放映的光路)

3.2.1. 波拉维申胶片的特点

(1) 加色法彩屏 该胶片采用加色法原理以形成彩色影像。在胶片的片基上涂有无数个微小的红、绿、蓝透明的缀点(patachwork),每毫米约有60组,相当于附加了一个红、绿、蓝滤光彩屏。为完成彩屏的制作,兰德先生设计了一个临时使用的凸透镜法,制作过程见图12。

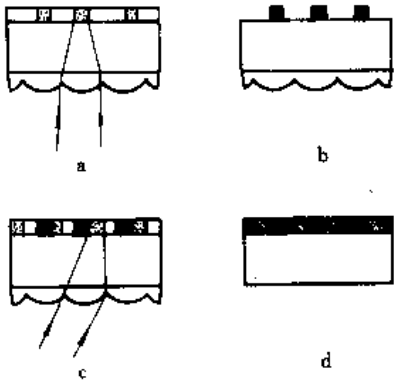


图12 使用临时凸透镜制作红、绿、蓝彩屏的过程
a. 曝了光的胶片在重铬酸盐处理过的明胶上形成第一行影像;
b. 除掉未曝光未坚膜的明胶之后,将第一行线染色;
c. 曝光形成第二行影像;
d. 完成的带有红、绿、蓝色的彩屏,凸透镜已被除掉

在片基的一面是蜡质的凸透镜,其频率为每厘米590个;在片基的另一面是用重铬酸钾处理过的明胶层,通过凸透镜,明胶层被曝光(见图12a),形成硬化了的线状影像,用水洗掉未硬化的明胶后,将留下的明胶染色(见图12b);然后再涂明胶层,再重复以上的过程,曝光形成第二行线状影像(见图12c),最后形成每厘米约590但共1770个线条的三原色缀点彩屏(见图12d)。彩屏在曝光和放映时起一个三原色滤光器的作用,由三原色光任意组合以形成各种颜色,这就是波拉维申胶片利用加色法原理获得彩色影像的本质所在。

波拉维申胶片的构造示于图13。

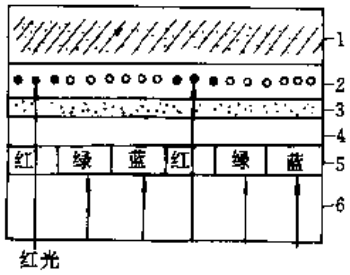


图13 波拉维申加工过程中曝光阶段
1—可漂除的防光晕染料和预稳定剂;
2—卤化银颗粒,已曝光·····,未曝光○○○;
3—正像接受层(点表示核心);4—碱防护层;
5—加色法彩屏;6—透明片基

(2) 显影时生成低遮盖率的负像和高遮盖率的正像 附在波拉维申胶片透明片基上的彩屏与影像接受层被一个碱防护层分隔开。影像接受层的上边是卤化银感光乳剂层,再上面是一个含防光晕染料和预稳定剂的涂层。

波拉维申胶片采用微粒、高分辨率的卤化银乳剂。当加工药剂施于胶片上时,感了光的部分即显影形成密度极小、遮盖力很低的负像,当光照射时,仍可透过大部分而阻挡极小部分(见图14);而未被曝光的卤化银起初先被溶解形成银盐的复合物再转移到影像接受层,后来在显影液和碱的作用下全部还原为银,形成密度很大、遮盖率比负像大10倍的正像,使光难以穿透过去(见图15)。在负、正像形成期间,最上层的防光晕染料被脱色,稳定剂被释放后,扩散至各层间去稳定已被显影还原的银影像。负正像密度的差别见图16。加色法彩屏和密度相差悬殊的负、正像相结合就构成了波拉维申系统特有的彩色影像。

3.2.2. 波拉维申胶片的成色原理

由图13~图15即可了解波拉维申胶片的成色原理。摄影时,色光从片基面透过相应的滤光缀点到达乳剂

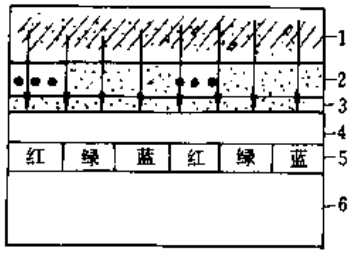


图14 波拉维申加工过程中显影阶段
1—防光晕染料和预稳定剂;
2—显了影的卤化银颗粒·····和溶解的颗粒;
3—正像接受层(点表示核心);4—碱防护层;
5—加色法彩屏;6—透明片基

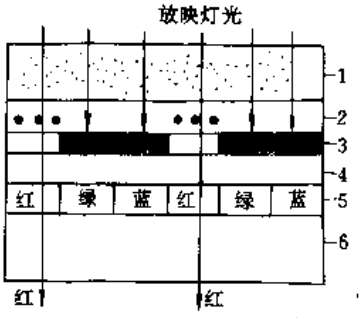


图15 波拉维申加工过程中放映阶段
1—预稳定剂(防光晕染料已被漂白除去);
2—已显影的卤化银颗粒····,低遮盖率的负片;
3—高遮盖率的正片;4—碱防护层;
5—加色法彩屏;6—透明片基

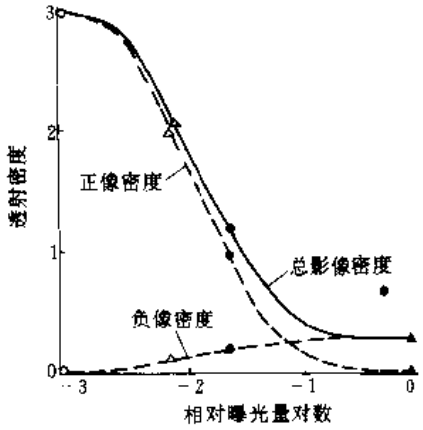


图 16　负、正像密度的差别和总和曲线

层使之感光（见图 13），显影后形成低密度的负像（见图 14）；未感光的乳剂层上的卤化银先溶解，后扩散至正像接受层，被还原为高遮盖率的银正像。放映时，白光通过胶片上高遮盖率的正像部分时被全部阻挡，而通过低遮盖率的负像时，光却大部分可透过，此光再通过对应于负像的滤光彩屏时，就显示为原色光（见图 15）。无数个滤光缀点，透过不同量的红、绿、蓝三原色光，相混合后，就形成以加色法原理为基础的彩色影像。这就是波拉维申胶片的成色原理。

例如，若是红光曝光，它只透过红滤光缀点，使其对应位置的乳剂感光，显影后形成低密度的负像；未感光的蓝、绿滤光缀点对应的乳剂在加工剂的作用下生成银络合物，转移到受像层，还原为高密度的正像。当放映灯的白光从胶片的另一方向照射到胶片时，低密度的负像透过白光，白光穿过负像对应的红滤光缀点时，即显示为红色；高密度的正像挡住白光，相应的蓝、绿滤光缀点处无光照射，不显示颜色，因此在放映机屏幕上只有红色被还原。

若是黄色曝光，组成黄光的红、绿光分别透过红、绿缀点使相应的乳剂曝光，显影生成低密度的负像，而未感光的蓝缀点对应的正像部分生成的高密度透不过光。放映时，正像部分无光透过，而透过负像的白光穿过红、绿缀点，两色相加，在屏幕上显示为黄色。

依此类推，白色物体曝光时，组成白光的红、绿、蓝光分别通过红、绿、蓝滤光缀点在乳剂层感光，形成低密度的负像而无正像产生。当放映机的白光透过淡淡的负像照射在红、绿、蓝缀点时，分别透过红、绿、蓝光，三原色在屏幕上相混即显示为白色。

概括起来讲，某色曝光时，在胶片上透过该滤光缀点，显影后放映时，白光又从另一方向不大受阻挡地穿过该滤光缀点，还原了该色，由此形成了彩色直接正像。

波拉维申系统可在拍摄后立即加工，几分钟后即能看到所拍的电影画面，十分方便，而且影像的色彩也鲜艳、真实。但是，对于用于电影制作而言，又不够理想，这是由于它的影像清晰度稍差，加之胶片密封在片盒中，无法加以剪接，若取出就无法再装进去。这些不足也许是它在摄、录像技术的竞争下销声匿迹的原因之一。

基本参考文献

1. 朱世宏，感光材料，(6)：2～8(1984)。
2. Land，E. H.，Rogers，H. G.，Walworth，V. K.，"Nebletie's Handbook Photography and Reprography"，7th ed.，USA VNR，1977.
3. 写真工業，**31**(2)(7)，(1973).
4. 写真工業，**34**(8)，35～37(1976).

shen he shenhejin

砷和砷合金 Arsenic and Arsenic Alloys

杨英为 北京有色金属研究总院

1. **概述** …… 141
2. **砷** …… 142
2.1. 资源 …… 142
2.2. 性质 …… 142
2.2.1. 物理性质 …… 142
2.2.2. 化学性质 …… 143
2.3. 提取 …… 143
2.3.1. 火法冶金提砷 …… 143
2.3.2. 湿法冶金提砷 …… 143
2.4. 精炼 …… 143
2.4.1. 以砷为原料提纯 …… 143
2.4.2. 氯化冶金工艺提纯砷 …… 143
3. **砷合金** …… 144
3.1. 铅基合金 …… 144
3.2. 铜基合金 …… 144
3.3. 半导体合金 …… 144
3.3.1. 三元系半导体合金 …… 144
3.3.2. 四元系半导体合金 …… 145
3.4. 其他合金 …… 145
4. **规格与分析方法** …… 146
4.1. 规格 …… 146
4.2. 分析方法 …… 146
4.2.1. 定性分析 …… 146
4.2.2. 定量分析 …… 146
4.2.3. 痕量分析 …… 146
5. **毒性、安全及环保** …… 147
5.1. 生理作用 …… 147
5.2. 毒性 …… 147
5.3. 安全 …… 147
5.4. 环境保护 …… 148
6. **包装与贮运** …… 148
7. **经济情况** …… 148
7.1. 供应、价格与关税 …… 148
7.2. 市场需求与展望 …… 149
8. **用途** …… 150

参考文献 …… 150

1. 概 述

砷 [7440-38-2] 在元素周期表中属ⅤA族，原子序数33，元素符号As。在自然界，只有一种稳定同位素^{75}As；放射性同位素^{33}As [125851-03-8]、^{65}As [42250-83-9]、^{69}As [14809-44-0]、^{70}As [14809-45-1]、^{71}As [16685-55-5]、^{72}As [15755-33-6]、^{73}As [15422-59-0]、^{74}As [14304-78-0]、^{76}As [15575-20-9]、^{77}As [14687-61-7]、^{78}As [15755-35-8]、^{81}As [53373-27-6] 等均为核子反应产物。砷在地壳中的丰度大约为1.8×10^{-4}%（重量）[1]。自然界中含砷矿物甚多，据J. W. Meller统计，约有150余种[2]，最常见者有雄黄（又名鸡冠石）As_4S_4 [12279-90-2]、雌黄As_2S_3 [12255-89-9] 和毒砂（砷黄铁矿）FeAsS [1303-18-0] 等。

亚里斯多德（Aristotle）曾提到过arsenikon，希腊文中arsen意为强烈，说明当时已知砷化物的强烈毒性；砷的英文名称arsenic即从此演变而来[3]。砷旧称砒，也是与传说中的猛兽貔类比，强调毒性之意；至今日文中仍称元素砷为砒素。三氯化二砷 [1327-53-3] 在中国俗称砒霜，其矿石又名砒石，都与旧称砒有关[4~6]。元素砷于1250年由Albertus Magnus制得；1649年，Sehroeder公布了两种制砷方法[7]。

元素砷有3种同素异形体：α-As呈铁灰色、性脆、有金属光泽，故通常称之为金属砷；β-As为无定形体，呈黑灰色泽[8]，β-As转变为α-As的相变点为280℃[9]；第3种同素异形体黄砷极不稳定[9]。

砷通常作为铅、锌、铜、金、钴等冶炼过程的副产品经综合回收工艺获得，也可以斜方砷铁矿$FeAs_2$ [12255-65-1] 或以毒砂作原料直接制取砷[8,10]。

砷和砷化合物的毒性大小不一。金属砷和硫化砷在

水中的溶解度甚少，因而毒性不大；3价砷毒性大于5价砷，如三氧化二砷、三氯化砷 [7784-34-1]、尤其是砷化氢 [7784-42-1] 均属剧毒[11]。

砷虽然有毒，但却有重要应用价值；除农业上用于杀虫、除草，工业上用于木材防腐、玻璃脱色和制造合金外，一个重要应用领域是半导体材料工业。用高纯砷制成的砷化镓[1303-00-0]是重要性仅次于硅的半导体材料，以砷化镓为代表的Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体在高科技领域获得广泛应用[11]（另见半导体）。

2. 砷

2.1. 资 源

砷是一个在地表广为分布的元素，由于取样和统计方法不同，砷的丰度（亦称克拉克值）数据不尽相同，从1.8×10^{-4}%（重量）[1]至5×10^{-4}%（重量）[8]不等。自然界中砷的赋存形态主要有硫化物，如雄黄、雌黄；氧化物，如砒石（Claudetite，As_2O_3，又称砷霜、白砷石）、砷华（arsenolite，As_2O_3）；砷化物，如毒砂、辉砷镍矿、斜方砷镍矿、斜方砷铁矿、红砷镍矿等或砷酸盐，如毒石（pharmacolite，$CaHAsO_4\cdot 2H_2O$）、砷华 [erythrite，$Co_3(AsO_4)_2\cdot 8H_2O$]；在个别地区亦曾发现有单体砷矿藏[8]。自然界中主要砷矿物列于表1。

表1 最常见的含砷矿物[8]

矿物名称	CAS登录号	分子式
斜方砷铁矿	[12255-65-1]	$FeAs_2$
斜方砷钴矿	[12044-43-8]	(Co，Fe) As_2
红砷镍矿	[1303-13-5]	NiAs
斜方砷镍矿	[1303-22-6]	$NiAs_2$
雄黄（鸡冠石）	[12279-90-2]	As_4S_4
雌黄	[12255-89-9]	As_2S_3
砷铂矿	[1255-17-7]	$PtAs_2$
砷黄铁矿（毒砂）	[1303-18-0]	FeAsS
辉砷钴矿	[1303-15-7]	CoAsS
硫砷铜矿	[14933-50-7]	Cu_3AsS_4
辉砷镍矿	[12255-11-7]	NiAsS
钴硫砷铁矿	[12198-14-0]	(Co，Fe) AsS

砷主要伴生于铜、铅、锌、钴、金等矿物中；矿石来源不同，含砷量也不尽相同。在铜、铅矿物中，含砷量约2%～3%；在瑞典发现的一个金矿，含砷量竟高达7%～11%[8]。据铜、铅储量计算出的全世界砷储量为1020kt[12]，如把各种形态砷均统计在内，则显然不止此数。砷储量按各大洲分布顺序为：南美洲30.4%，北美洲15.7%，非洲19.6%，欧洲17.6%，亚洲11.8%[12]。除有色金属矿山产砷外，中国湖南石门雄黄矿是世界上储量最大的、开采历史上千年的砷矿山，探明储量227kt[10]。如把近年新发现的有色金属矿藏计算在内，中国是砷资源相当丰富的国家之一。

2.2. 性 质

2.2.1. 物理性质

砷有3个同素异形体：灰砷（又称金属砷）、黄砷和无定形砷。

黄砷可通过砷蒸气激冷而获得，它实际是砷蒸气分子As_4快速冷凝的产物，用二硫化碳可提取出纯净的黄砷。黄砷在100mL CS_2中的溶解度为：11g（46℃），4g（0℃），0.8g（−80℃）[9]。黄砷还可溶于汽油，它的分子式为As_4，分子量299.69，黄色，立方晶系，密度2.026g/cm³，在358℃分解[13]。黄砷是一种亚稳态物质，它在光照下极易转变为灰砷，且易于氧化[9]。

无定形砷是砷蒸气在100～200℃冷凝的产物，它是一种玻璃态、非晶型物质，密度比金属砷略低，约为4.73～5.18g/cm³。无定形砷在280℃可转变为金属砷[8,9]。

灰砷（通常称为金属砷）是砷在常温下的最稳定形态。当砷在300℃以上冷凝时，即可获得灰砷。灰砷的物理性质列于表2。

表2 砷的物理性质[8]

名 称	数 值
原子量（$^{12}C=12.00000$）	74.92159①
熔点（38.6atm），℃	817①
沸点，℃	613，升华①
密度，g/cm³	5.727①
摩尔熔化潜热，J/(mol·K)	27740
摩尔升华潜热，J/(mol·K)	31974
摩尔热容（25℃），J/(mol·K)	24.6
线膨胀系数（20℃），10^{-6}/K	5.6
电阻率（0℃），$10^{-6}\Omega\cdot$cm	26
晶体结构	斜方晶系
晶格常数（26℃），nm	$a=0.376$，$c=1.0548$
莫氏硬度	3.5
剩余电阻（$R_T/R_{4.2}$）②	约3000

注：1atm=101.3kPa。

① 数据取自文献[13]。

② R_T代表室温电阻值，$R_{4.2}$代表4.2K电阻值，数据取自文献[14]。

灰砷（金属砷，α-As，以下简称砷），钢灰色、性脆、解理面有金属光泽，在潮湿空气中由于氧化而令表面呈现金黄色彩，最终转为黑色。砷的电阻率数值与典型的金属，如钡、铯、铪、铌、铅等的电阻率均非常接近，且具金属光泽，但却不具有延展性，故文献中有时称砷为半金属。

砷在613℃升华，砷蒸气分子以As_4[12187-08-5]形

式存在；当温度高于 1700K 时，As_4 分解为 As_2[23878-46-8]；在 3000K 以上时，As_2 离解为单个原子[15]。砷在高温(817℃)高压下，可液化生成液态砷。有关液化压力，文献数据不尽相同。文献[8]定为 38.6atm，文献[13]给出 28atm，文献[15]定为 35.8atm(1atm＝101325Pa)。

2.2.2. 化学性质

砷在干燥空气中是稳定的，但加热时易于挥发，且被氧化成三氧化二砷[1327 53 3]，同时散发出特有的大蒜气味[8]。

砷在纯氧中加热时，会燃烧而产生蓝白色火焰。砷的外层电子构型是 $4s^24p^3$，因而在化学反应中通常表现为＋3、＋5 或－3 价。

砷在卤素中加热时，可生成 3 价卤化砷，但与氟作用则生成 AsF_5[7784-36-3][8]。三氯化砷[7784-34-1]在氯化冶金中有重要应用，是提炼高纯砷的重要中间产品，也是气相外延工艺的重要源材料。

砷可与硫作用生成 As_2S_3[12255-89-9]、As_4S_4[12279-90-2]和 As_2S_5[1303-34-0]，或以不同比例组成的混合物[8]。

砷蒸气不与氢直接化合生成砷化氢(AsH_3，亦称砷烷)[7784-42-1]，但当一些金属砷化物，如 AlAs[22831-42-1]水解时，则会产生 AsH_3[8]。

$$AlAs+3H_2O=\!=\!=Al(OH)_3+AsH_3$$

任何含砷无机物，在还原介质中，有新生态氢存在的条件下，亦可产生 AsH_3。

$$2As+3Zn+6HCl=\!=\!=3ZnCl_2+2AsH_3$$

砷不与水、碱溶液或普通酸作用，但与具强氧化作用的浓硝酸作用生成正砷酸(H_3AsO_4)[7778-39-4]。在有氧化剂存在时，盐酸亦与砷反应[8]。

2.3. 提　取

砷可从含砷矿石(如斜方砷铁矿或毒砂)直接提取[8]，亦可从有色冶炼副产品(如铜、铅阳极泥[10]，金、银冶炼烟尘[10,16]、锡精矿焙烧烟尘[10,17]，钴精矿焙烧烟尘[10]等)经综合回收工艺制取。砷的提炼方法可采用火法冶金或湿法冶金技术。

2.3.1. 火法冶金提砷

(1) 真空蒸馏法　广西水岩坝钨矿含砷高达 7.88%，经选矿可获得砷精矿(主成分为毒砂和斜方砷铁矿)，含砷在 40%左右。在 1200℃、约 100Pa 真空下蒸馏，砷挥发达 70%～80%[18]。

(2) 竖罐加热还原法　原料为冶炼烟尘中的三氧化二砷(俗名白砒)，可采用木炭作还原剂，在竖罐中将 As_2O_3 与木炭一层层交叉铺放，采用电加热法，还原出的砷蒸气冷凝收集(冷凝温度 400℃)，原理如下：

$$As_2O_3+3C\xrightarrow{700℃}3CO+2As$$

$$As_2O_3+3CO\xrightarrow{709℃}3CO_2+2As$$

砷的收率可达 99%，经布袋 2 次收尘后，排放的烟尘中含 As_2O_3 低于 1mg/m³[10]。

2.3.2. 湿法冶金提砷

以废酸处理工艺流程中产出的硫化砷滤饼为原料，经 $CuSO_4$ 处理，最终可得到纯度为 99.5%～99.9%的 As_2O_3(商品名白砷)。此法环境保护条件好，产品质量高，但生产工艺流程长，生产成本高。所产白砷可直接进入市场[10,19,20]。

从环境保护和充分有效利用资源考虑，有色冶炼副产品或三废作为砷资源回收应予重视，一举两得，功在社会，惠及子孙。以雄黄矿作炼砷资源，得不偿失，不应支持。土法炼砷，危害甚大，应予禁止[10]。

2.4. 精　炼

从 20 世纪 50 年代开始，半导体技术的进展要求对多种金属(或非金属)元素进行提纯精炼；随着微波集成电路、激光器、霍耳传感器等的广泛应用，高纯砷的需求与日俱增，到目前年需求量已达到 43t 的规模[21]。主要精炼工艺如下。

2.4.1. 以砷为原料提纯

(1) 氧化脱硫工艺　以硫、硒为主的Ⅵ族元素是砷中的主要有害杂质，在砷化镓中起施主作用，因而曾是砷提纯的主要目标。用氧化方法除硫效果好，但该工艺只宜作为提纯砷的辅助手段[22]。

(2) 铅熔池法　利用铅对Ⅵ族元素有较大的亲合力，将砷溶于铅中达到饱和，然后再加温令砷挥发，从而达到脱硫的目的。脱硫效果显著，但对砷造成铅的二次污染，因而不够理想[23,24]。

(3) 拉单晶法　利用杂质在砷中固-液相间的分凝系数差异，达到提纯目的。但砷要在高达 3～4MPa(约 36atm)下才能熔化，因而对设备要求高，而且效率较低[25]。

(4) 升华法　利用砷与杂质的挥发性差异，通过升华达到提纯目的。该法工艺简单，但提纯效果不高，仅可用作提纯工艺的预处理工艺使用[26]，如与吸附处理相配合，可进一步提高效率[27]。

2.4.2. 氯化冶金工艺提纯砷

该工艺要预先将原料砷转化成三氯化砷，然后对三氯化砷进行提纯，再还原成高纯砷。

由北京有色金属研究总院开发的石英筛板塔精馏[28]-砷填料塔精馏[29]-三氯化砷氢还原工艺是较理想的提纯工艺。该法工艺先进、产品质量稳定，可满足砷化镓生产需要。利用该工艺产品制备的砷化镓，其纯度指标达到国际先进水平[30]。用该工艺制得的高纯三氯化砷，其纯度可以达到7N(含砷≥99.99999%)，是半导体材料CVD(chemical vaper deposition，化学气相沉积)技术的关键材料。由该三氯化砷氢还原制取的高纯砷，其纯度可以达到6N(含砷≥99.9999%)，是制备Ⅲ-Ⅴ族半导体和硅掺杂用的优质原料。

3. 砷合金

砷可与多种金属生成合金，或金属间化合物。含砷铅基合金(包括铅-锑合金)和铜基合金已广泛用于工业，并有多种牌号。由化合物半导体材料GaAs[1303-00-0]、InAs[1303-11-3]、GaP[12063-98-8]、AlAs[22831-42-1]、InSb[1312-41-0]、GaSb[12064-03-8]等生成的三元系、四元系固溶体合金在高科技中有重要应用；其中某些材料，如GaAlAs[37382-15-3]已深入日常生活领域，如激光打印机、激光唱盘、激光视盘、汽车尾灯、交通指挥系统等[21,31,32]。

3.1. 铅基合金

在蓄电池阳极板栅用铅-锑合金中加入0.2%～0.4%的砷，能增强板栅的耐腐蚀能力，蓄电池的使用寿命可延长20%～50%[33]。在铅-锑合金中添加少量砷，可减少合金中的锑含量，借以改善蓄电池的自放电特性，同时却不会影响板栅合金的强度及铸造性能[11]。

在轴承合金中加入0.1%～3%的砷可改善其性能[11]。

在印刷用铅合金中加入0.75%的砷可增强铅字的硬度和可铸性。向电版印刷合金中加入0.1%的砷可起到晶粒细化作用，同时保持其原有硬度和可锻性[11]。

0.5%～2%的砷可改善铅弹的成球性。由92% Pb、5.0% Sb和2.5% Sn组成的汽车车体钎焊料中含有0.5%的砷[11]。

3.2. 铜基合金

铜基合金中加入微量砷，可提高使用寿命和耐腐蚀性，特别能抗海水腐蚀，因而广泛用于沿海电厂的冷却水管用材。中国产3种黄铜管材(牌号701、772、68A)的掺砷量约为0.05%[33]。美国砷铜合金的组分见表3。142合金用于制造机车锅炉炉膛、撑杆螺栓、衬板、板材和热交换器及冷凝器管道，366、443、465和687合金均可用于舰艇冷凝器、蒸发器、水管口密套、热交换器及蒸馏器管道[11]。

3.3. 半导体合金

在863计划目标的7个领域中，半导体材料与其中3个(信息技术、激光技术和能源技术)有着极为密切的关系。为了完成这些目标，半导体硅材料、化合物半导体，尤其是以砷化镓为代表的Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体起着重要的作用。微波集成电路、超高速集成电路、光集成电路都是一些重要的发展方向，而固体发光器件则已在办公自动化、城市交通管制中起着引人注目的作用。所有这些技术的基础材料全有赖于砷化镓(见砷化合物)及以砷化镓为基础的三元、四元合金的研制与发展。

3.3.1. 三元系半导体合金

(1) 镓铝砷($Ga_{1-x}Al_xAs$) 这是目前应用最为广泛的砷基三元半导体合金材料。在通式$Ga_{1-x}Al_xAs$中，x代表铝的组分，镓与铝组分之和占整个三元合金的1/2。由于在Ga-Al-As三元系中，砷组分是固定不变的，因而有时又把Ga-Al-As三元系看成由GaAs和AlAs组成的赝二元系GaAs-AlAs。从图1可以看出，GaAlAs三元合金的组分都位于一条直线上，图1中的圆点代表$Ga_{0.85}Al_{0.15}As$的组分。$Ga_{0.85}Al_{0.15}As$[106070-12-6]可看成由85% GaAs和15% AlAs组成的二元系。从晶体学角度$Ga_{0.85}Al_{0.15}As$可看成GaAs晶格中有15%的Ga格点被Al原子所取代。GaAlAs的物理化学性质与x值有关，如以$Ga_{1-x}Al_xAs$制成的发光二极管(LED)和激光二极管(LD)，其发光峰值波长就是x的函数。对不同器件，x值的选取范围通常在0.01～0.5之间，如$Al_{0.01\sim0.3}Ga_{0.7\sim0.99}As$[116116-90-6]和$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$[12774-40-2]，而以$Al_{0.15}Ga_{0.85}As$[106070-12-6]至$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$[120038-70-2]之间的组分最为常见。$Al_{0.15}Ga_{0.85}As$亦可写成$Ga_{0.85}Al_{0.15}As$，二者等同。

表3 美国砷铜合金组分[11]

牌号	成分，%						
	Cu	As	Pb	Fe	Sn P	Al	Zn
142	99.4	0.015～0.50			0.015～0.040		
366	58～61	0.02～0.10	0.40～0.9	0.15	0.25		余量
443	70～73	0.02～0.10	0.07	0.06	0.9～1.2		余量
465	59～62	0.02～0.10	0.20	0.10	0.5～1.0		余量
687	76～79	0.02～0.10	0.07	0.06		1.8～2.5	余量

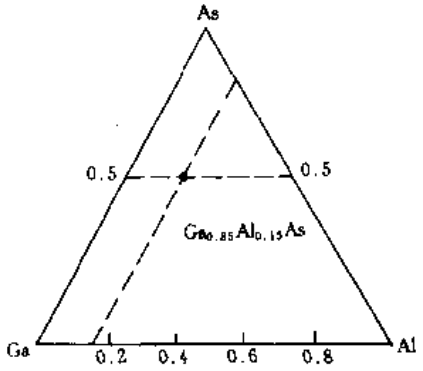


图 1　Ga Al As 三元系

镓铝砷材料通常采用各种外延工艺制备，如 MOCVD（有机金属化学气相沉积）、MBE（分子束外延）或 LPE（液相外延）等。GaAlAs-GaAs 双异质结结构往往由多层薄膜组成，其中的 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 一般具有不同的 x 值或掺有不同的杂质。

镓铝砷是 LED[34]、LD[35]、红外探测器[36]、太阳能电池[37]和 HEMT（高电子迁移率晶体管）[38]等的重要材料。用作仪表指示灯的 LED、用于汽车尾灯及交通信号灯的高亮度 LED[39,40]以及用于激光打印机和 CD-ROM（光盘存贮器）[41]等多媒体组件的 LD 已成为现代日常生活领域随处可见的半导体元件。

(2) 镓铟砷（$Ga_xIn_{1-x}As$）　这类材料中用得最广泛的是 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$，它的能隙 $E_g=0.75eV$（对应波长 $\lambda=1.65\mu m$），是制备长波长光纤通信接收器件的最佳材料[42]。它可看成由 47% GaAs 和 53% InAs 组成的赝二元系。它还是制造 HBT（异质结双极型晶体管）、HEMT、FET（场效应晶体管）和光阴极的良好材料[43]。$Ga_xIn_{1-x}As$ 材料的 x 值与能隙之间的函数关系为[44]

$$E_g(x)=0.36+0.629x+0.436x^2,\ eV$$

(3) 镓砷磷（$GaAs_yP_{1-y}$）　改变合金组分，可获得从红色（$y=0.62$）到黄色（$y=0.14$）不同色调的 LED，如以 $GaAs_{0.6}P_{0.4}$ 制成的红色发光管、以 $GaAs_{0.45}P_{0.65}$ 制成的橙色发光管和以 $GaAs_{0.14}P_{0.36}$ 制成的黄色发光管等[45]。y 值与能隙间的函数关系为[44]

$$E_g(y)=2.77-1.56y+0.21y^2,\ eV$$

3.3.2.　四元系半导体合金

(1) 镓铟砷磷（$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$）　因 x、y 值不同，其能隙在 1.35～0.75eV 之间变动，相应器件发光波长为 0.92～1.65μm[44,46]。x、y 值与能隙间的函数关系为

$$E_g(x,y)=1.35+0.668x-1.17y+0.758x^2+0.18y^2-0.069xy-0.322x^2y+0.03xy^2$$

据上式求得：$x=0.30$，$y=0.66$，$\lambda_p\approx1.35\mu m$

$x=0.40$，$y=0.90$，$\lambda_p\approx1.55\mu m$

用气相外延法制备的 GaInAsP，其实测参数为：

$x=0.19$，$y=0.42$，$E_g=1.01eV$

$x=0.22$，$y=0.48$，$E_g=1.04eV$

GaInAsP 是长波长光通信系统的重要材料。用于激光器、红外探测器和 FET 等器件的制造。据文献[46]报道的 x、y 值与能隙间的关系如下：

x	0	0.16	0.27	0.40	0.47
y	0	0.33	0.60	0.85	1.0
E_g（300K），eV	1.35	1.112	0.953	0.800	0.75
吸收边，（300K），μm	0.92	1.12	1.30	1.55	1.65

(2) 铝镓砷锑（$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$）　这是一种新型光电子材料，适于制作 1.0～1.8μm 波长范围的光电器件，例如

$Al_{0.17}Ga_{0.83}As_{0.025}Sb_{0.975}$对应波长 1.30μm

$Al_{0.16}Ga_{0.84}As_{0.03}Sb_{0.97}$对应波长 1.31μm

$Al_{0.29}Ga_{0.80}As_{0.02}Sb_{0.98}$对应波长 1.24μm

$Al_{0.38}Ga_{0.62}As_{0.016}Sb_{0.984}$对应波长 1.04μm

通过改变四元合金的组分，可在宽广范围内改变光电器件的发光波长，以适应于长波长光纤通信的需要[47]。

3.4.　其他合金

由砷组成的一些三元、四元合金，在声像技术和红外技术中有重要应用。在可读-写光盘（或称可涂改光盘、可转录光盘）中有一类相变光盘（phase change disk，简称 PCD），就是用这类合金制成的。一些这类合金的数据列于表 4。

表 4　用于可涂改光盘及红外材料的合金

合金组分	CAS 登录号	用　途	文献
$As_{44}Bi_{39}In_{17}$	[106999-08-0]	可读-写光盘	[48]
$As_{56}Bi_{22}In_{22}$	[106999-07-9]	可读-写光盘	[48]
$As_{14\sim100}In_{0\sim86}$	[106999-01-3]	可读-写光盘	[48]
$As_{72}In_{28}$	[106999-02-4]	可读-写光盘	[48]
$As_{64}In_{24}Bi_{12}$	[106999-06-8]	可读-写光盘	[48]
$As_{59}In_{23}Ge_{18}$	[106999-05-7]	可读-写光盘	[48]
$As_{65}In_{25}Ge_{8.9}$	[106999-04-6]	可读-写光盘	[48]
AsInSbTe	[137510-80-6]	可读-写光盘	[49]
$Bi_{73}Ga_{16}As_{11}$	[106606-90-0]	可读-写光盘	[50]
$Bi_{76}Ga_{17}As_{5.2}$	[106606-89-7]	可读-写光盘	[50]
$Bi_{80}Ga_{18}As_{2.5}$	[106606-88-6]	可读-写光盘	[50]
$Bi_{51}Se_{36}As_{13}$	[118748-48-4]	可读-写光盘	[51]
$Bi_{55}Se_{39}As_{6.3}$	[118748-47-3]	可读-写光盘	[51]
$Bi_{56}Se_{32}As_{13}$	[118748-45-1]	可读-写光盘	[51]
$Bi_{56}Te_{42}As_{2.3}$	[118748-93-9]	可读-写光盘	[52]
$In_{36}As_{23}Te_{23}Au_{18}$	[129166-89-8]	可读-写光盘	[53]
$In_{50}Bi_{38}As_{12}$	[106999-16-0]	可读-写光盘	[54]

续表

合金组分	CAS登录号	用途	文献
$In_{49\sim52}Sb_{38\sim51}As_{0\sim10}$	[118782-35-7]	可读-写光盘	[55]
$In_{52}Sb_{29}As_{15}Bi_{4.2}$	[109225-78-7]	红外探测器	[56]
$In_{53}Sb_{29}As_{16}Bi_{1}$	[109225-79-8]	红外探测器	[56]
$Se_{58}As_{37}Ge_{5}$	[115745-66-9]	激光器光纤	[57]
$Se_{59}As_{36}Ge_{4.7}$	[122355-92-4]	红外光纤	[58]
$Te_{36\sim75}As_{22\sim53}Al_{2.7\sim11}$	[122997-79-9]	红外光纤	[59]
$Te_{36}Se_{27}As_{26}Ge_{17}$	[117268-23-2]	红外光纤	[60]

4. 规格与分析方法

4.1. 规格

金属砷按其纯度及用途划分为商品级金属砷和高纯砷两类、4个品种，即As99、As-05、As-06、As-07，其中As99属商品级金属砷，详细规格如表5和表6所示。

表5 商品级砷的规格[61]

品名	牌号	化学成分，%		标准
		主成分	杂质	
砷	As99	As≥99.00	Sb<0.4，Bi<0.1 S<0.3，$\sum$ Me[①]≤1.0	GB 3495—83

注：1. 砷应呈银灰色金属块状，最小粒度不小于2mm。

2. 砷不应带有外来夹杂物。

① Me代表Sb，Bi，S之和。

表6 高纯砷规格[62]

品名	牌号	化学成分，%	
		主成分	杂质①
高纯砷	As-05	As≥99.999	≤0.001
超纯砷	As-06	As≥99.9999	≤0.0001
超纯砷	As-07	As≥99.99999	≤0.00001

① 分析13种杂质总和。

根据中华人民共和国有色金属行业标准，13种杂质检测标准列于表7。

美国商品砷的纯度同样为99%，产品为块状，5～7.5cm大小，9kg桶装[65]，用于半导体材料的高纯砷均为小包装，真空封装于玻璃安瓿中，包装量有50g、100g、250g、500g和1500g等多种[66]。日本产高纯砷还有瓶装、氩气密封包装一种。

4.2. 分析方法

4.2.1. 定性分析

在浓度超过25%的盐酸溶液中，通入硫化氢，如产生黄色沉淀即可证明砷的存在，其他重金属离子在此条件下不会产生干扰。微量砷还可以通过将其转化为AsH_3，然后用砷镜法或升汞试纸检测[8]。

4.2.2. 定量分析

(1) 容量分析 在碳酸氢钠、硼砂-硼酸或Na_2HPO_4-NaH_2PO_4缓冲溶液中，用碘滴定法可定量检测As_2O_3；除碘外，$KBrO_3$、KIO_3、$KMnO_4$等氧化剂均可用于滴定[66]。

(2) 重量分析 3价砷与5价砷的重量分析方法列于表8。

表8 砷的重量分析方法[66]

价态	沉淀	称量化合物	灼烧温度，℃
+3	As_2S_3于9mol/L HCl中	AS_2S_3	105
+5	$MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2As_2O_7$	800～900
+5	$NH_4UO_2AsO_4 \cdot xH_2O$ 于乙酸中	U_3O_8	800

4.2.3. 痕量分析

痕量分析与砷的定量分析不同之点为：①痕量分析的对象不是砷本身，而是其中所含的杂质；②这些杂质的含量通常很小，一般均小于1mg/kg。因此，将这些微量杂质与砷分离，并加以富集是痕量分析首先要解决的问题。最常用的分离-富集方法有挥发法和萃取法[67]。痕量分析的测定限要求达到mg/kg级、μg/kg级甚至ng/kg级(见高纯物质)。分析方法大多采用仪器分析，如AES(原子发射光谱法)、AAS(原子吸收光谱法)、SSMS(火花源质谱法)、NAA(中子活化分析法)等[67]。对测定限的表示

表7 高纯砷的化学成分[63]

牌号	杂质含量，$\times 10^{-4}$%												
	Ag	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn	Se	Cr	Sb	S
As-05	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.1	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0
As-06	0.01	0.05	0.10	0.01	0.05	0.05	0.01	0.03	0.10	0.05	0.05	0.10	0.10

注：采用文献[64]的分析方法。

方法，有的作者采用10^{-4}%（摩尔）、10^{-7}%（摩尔）和10^{-10}%（摩尔），与以重量百分比表示的数据不同，应予注意。

用化学光谱法测定高纯砷及其化合物中的杂质的一个实例[68]：作者采用自动空心阳极分析了砷中Ni、Co、Zn、Mg、Ag、Cu、Cd、In、Ca、Al、Si、Pb、Mn、Cr、Au、Fe等杂质，用溴挥发除砷，测定限达到10^{-7}%～10^{-5}%，与国家标准对比，除S、Se、Sb不能分析外，其余均可满足要求。

硫的分析采用极谱法效果较好，文献[69]将样品中的硫转化成H_2S，达到与基质分离的目的，用NaOH-EDTA-聚乙烯醇吸收后以极谱法测定，测定限达到10^{-6}%。

高纯砷中的硒可采用示波极谱法、其中的锑可采用孔雀绿吸光光度法，测定限为1×10^{-5}%[67]。

5. 毒性、安全及环保

5.1. 生理作用

砷的毒性是人所共知的，但另一方面，微量砷对人体生理过程的有益作用也仍是实验室研究的课题。文献[9]报道，痕量砷广泛存在于土壤、矿泉水及人体中，但砷在人体正常生理代谢中究竟起何作用尚不清楚，动物实验表明，砷缺乏会造成动物生殖机能低下[70]。但至今科学界仍不肯正式把砷列为人体需要的微量元素之一。在中、西药界，砷制品不仅作为外用药，而且也是某些内服药的组成分[71]。另外，在国外为了改善畜禽肉质，还把砷制剂作为饲料添加剂[31]。

进入人体内的砷，首先与血红蛋白结合，而后再转移和分布到其他组织和器官。在初期阶段，砷主要蓄集在肝、肾、脾和肌肉，最终皮肤、毛发、指甲和骨骼则成为砷的长期贮存库。砷是一种强烈的细胞巯基毒，对体内含巯基的蛋白质和酶有极大亲合力，使有关酶失去活性，从而影响细胞的正常代谢。砷也是一种血管毒物，可影响凝血机制，产生出血和休克[71]。

5.2. 毒 性

(1) 中毒症状 砷因其化学形态不同而毒性差异很大。金属砷和硫化砷难溶于水，因而毒性不大，而砷化氢气体则属剧毒，其余有机砷和无机砷化物的毒性介于二者之间[11]。

砷中毒有累积作用，长期少量接触砷蒸气或各种含砷粉尘可造成慢性中毒。砷慢性中毒患者，大多有长期接触史；从事冶金、化工、半导体制备等与砷有接触的人员应定期进行职业病检查[72]。

蒸气（砷、三氧化二砷、三氯化砷等）、粉尘或气体（砷化氢等）从口鼻吸入或三氧化二砷之类的固体物质从口腔摄入，或三氯化砷之类腐蚀性液体沾润皮肤均可引起中毒[72]。

慢性中毒的症状表现为神经衰弱综合症、消化道紊乱表现、肝脏损害和轻度多发性末梢神经炎。皮肤损害有皮炎、湿疹、毛囊炎和皮肤角化。长期接触砷及砷化物者，皮肤癌、肝癌和肺癌的发病率高于正常人群[71]。

三氧化二砷毒性很大，农村常用作杀虫剂、灭鼠剂，用于拌种，因误食而造成急性中毒的较多。口腔摄入引起的急性中毒表现为急性肠胃炎、呕吐、腹痛、腹泻、血便；重症者可出现脱水、休克、抽搐、谵妄、昏迷。中毒后1～3周，出现多发性末梢神经炎和神经根炎。在工业上因偶然事故造成的急性中毒，除胃肠及神经症状外，尚可有咳嗽、咯痰、胸闷、胸痛等呼吸系统症状[71]。

砷化氢（砷烷或胂）是最危险的砷化物，不仅易燃，而且是剧毒。砷化氢中毒有独特的症状；严重情况下，出现血色素尿、黄疸和溶血性贫血。砷化氢中毒发病急，吸入砷化氢1～2h即可出现症状；首先表现为寒战、严重口渴、胸部和上腹部灼痛。次日或第3日出现黄疸，皮肤呈青铜色。排尿减少或尿闭是造成死亡的常见原因[72]。

(2) 动物试验与致死剂量[73] 小鼠经口LD_{50}（半数致死量）为4.5mg/kg，人经口LD_{50}为1.43mg/kg，人吸入TCL（最小中毒量）为0.11mg(As)/m³。以上为三氧化二砷试验。

砷化氢试验结果：人吸入TCL，为3mg/kg。

5.3. 安 全

含砷矿石的开采与冶炼，含砷农药的生产与使用，含砷颜料的生产，砷化镓及有关化合物的制备，农村用砷制剂拌种、杀虫、灭鼠等操作均可造成砷中毒[71]，有关行业均应采取有力防范措施。

(1) 生产过程中的安全与防护 在制造含砷制剂的过程中，最有害的是产生粉尘[72]、蒸气的那些工序，如粉碎、过筛、装料、烟尘收集、烟道与过滤器维修以及砷化镓制备过程中出现容器破裂、泄漏，从而造成三氧化二砷烟雾和三氯化砷蒸气外泄等场合。砷化镓气相外延装出炉过程中，也会接触有毒砷蒸气（二氯化砷、砷化氢等），因而必须保持厂房的有效通风和个人防护（带口罩、防护镜、甚至防毒面具），进厂房要穿工作服、工作服不得携出工作区，在厂房不得饮水、进食、吸烟，工作完毕要进行个人清洗、淋浴等。

当砷蒸气泄漏而氧化时，伴有特有的大蒜气味；三氯化砷蒸气泄漏时，伴有类似浓盐酸所特有的刺激性酸雾，均可起到示警作用。只要遵守操作规程、防止突发事故，一般不会造成急性中毒。砷化氢是无色、无臭气体，如有泄漏也不易被察觉，因而必须注意操作空间的强排风，并应装有报警装置。一旦出现砷中毒征兆时，必须及时就

医，以免延误。

初生态氢与砷作用或金属砷化物水解，均可产生砷化氢。因此，锌冶炼、金属镉回收、锡精制等湿法冶金过程，在砷杂质存在下碱溶液与铝粉作用，砷化物水解及硅钢生产过程中均有可能产生砷化氢，应随时保持警惕[72]。

(2) 急救 急性中毒应通过洗胃、催吐、导泻等措施迅速将摄入的砷排出。在中毒后4h内及时给药效果最佳。由于砷对巯基有极大的亲和力，因而含巯基的制剂是最好的解毒药。BAL(二巯基丙醇)肌肉注射每4h 1次，以后递减；或二巯基丙醇磺酸钠肌肉注射，第1天6～8h 1次，以后递减[71]均很有效。二巯基丁二酸钠也是有效的解毒剂[74]。

5.4. 环境保护

砷对环境的污染，除岩石风化、火山爆发等自然原因外，工业污染是主要来源。采矿、冶炼的废渣，冶金、化工、农药、染料、制革工业的废水、废气均可能含有砷[74]。

美国规定居民区大气中砷的最高容许浓度为3μg/m³，车间空气中砷化氢最高容许浓度为0.3mg/m³，饮水中砷最高容许浓度为0.05mg/L，并建议达到0.01mg/L[74]。美国职业安全卫生局(OSHA)规定：执行8h工作日、5d工作周的工作区中，空气中砷的最高容许含量为0.5mg/m³；在8h周期内，空气中砷化氢的平均含量不得超过0.05mg/m³[75]。在欧洲，规定饮水中砷的最高容许浓度为0.2mg/L；世界卫生组织的标准是0.05mg/L。中国规定饮用水中砷的最高容许浓度为0.04mg/L，地表水(包括渔业用水)为0.04mg/L，居民区大气中砷的日平均含量为3μg/m³[74]。日本作业环境测定法等法规规定，车间空气含砷量不得超过0.5mg/L，工业排放废水中含砷不得超过0.5mg/L，地表水中含砷不超过0.05mg/L[76]。

砷对环境的污染可在人群中造成公害。日本岛根县的一个铜矿山，堆集的废渣使附近3条水系和井水都受到严重污染。该矿关闭10～23年后，附近居民仍有慢性砷中毒患者出现。1973年日本政府已将慢性砷中毒正式定为公害病，并制定了一系列严格的法律[76]。

6. 包装与贮运

尽管金属砷的毒性不大，但由于它在潮湿空气中易于氧化生成三氧化二砷，而三氧化二砷属于剧毒，因而在国际上砷仍被列为危险品/毒品之列，而在包装与贮运方面应特别注意。砷所以被列为危险品的另一原因是：砷及其化合物已被确认为是一种致癌物质[71～73,77]。

金属砷用塑料袋封装，再将袋装入铁皮桶内，桶口盖加橡皮垫圈，并用螺钉紧固，包装桶外表应刷有标志，标明供方名称、产品名称、净重和生产日期。包装桶壁厚不得小于1mm，外壁喷涂防锈漆、保证密封、牢固，每桶净重50kg。砷应贮存于干燥场所，严防潮湿，严防与酸、碱等化学物品接触，贮存期为1年。每批产品应附有质量说明书、供方名称、产品名称、批号、批重及各项分析检验结果，检验部门印记，本标准号及出厂日期[78]。美国商品级砷(纯度99%)装于9kg包装的桶内[65]，高纯砷采用玻璃安瓿小包装[65]。中国试剂级砷分成砷块(纯度5N，100g包装)、砷粉(纯度6N，50g包装；纯度5N，10g包装)两种规格[79]。中国高纯砷也是采用玻璃管真空密封包装[80]。

砷及其化合物应遵守毒害品贮运与运输规则，其基本原则如下[81]：

(1) 贮存地点应远离明火、热源、氧化剂、酸类及食品，库房应通风良好。

(2) 容器包装应保持完好，如有破损应及时采取措施。

(3) 一般不得和其他种类物品共同贮存。

(4) 包装破损者不予运输，必要时应派专人押车。

(5) 运过砷的车船必须彻底清洗。

(6) 操作者应做好个人防护。

(7) 船运时，配装位置应远离卧室、厨房；卸货时，船边应挂安全网加帆布，防止货物落水、污染水源。

(8) 轻拿轻放，不得肩扛、背负、摔碰、翻滚、严防容器破损。

(9) 含砷废渣、废料不得露天堆放，尤其要切实排除产生砷化氢的一切可能因素。

7. 经济情况

7.1. 供应、价格与关税

砷大多作为铜、铅、金等有色金属冶炼副产品制取，而且绝大部分以砷化合物形式生产，如三氧化二砷、砷酸、砷酸盐、硫化砷等，其中三氧化二砷的产量最大(约占全部砷产量的97%)[10]，因此砷的供应情况可通过三氧化二砷(商品名白砷)的生产来衡量。白砷生产分布在五大洲、20多个国家，在80年代的白砷年产量约为50kt[10]；主要生产国家和地区有前苏联、美国、瑞典、墨西哥、法国、南非等，占世界生产量的95%以上[12]。1985年以后，美国最大的砷生产厂家ASARCO停止了砷生产[12]；进入90年代，瑞典从10kt/a(占世界产量的20%)一下跌至500t/a，法国、加拿大的砷产量也下降，而中国一跃成为产砷大国，1992年达到17kt/a的水平(占世界产量的36%)[21]。美国从砷生产国一下变成砷进口国，1992年美国年消耗砷22kt，基本全靠进口。按1992年生产量多少排序，前5个国家是：中国、前苏联、智利、菲律宾、墨西哥[82]。不到10年，全世界的砷生产布局发生了

根本的改观。

金属砷的产量仅占全部砷产品的一个不大的份额。全世界金属砷的年产量约为 1.3kt(不包括前苏联和中国)[10],如果全部统计在内,估计总数会超过 2kt,其中高纯砷的年产量估计为 40～50t[10,21]。中国金属砷的年产量约为 1kt[10]。

综上所述,全世界砷制品的生产能力为 50kt,基本满足需要,无匮乏之虞。

近年来,世界砷市场价格变动情况列于表 9。

表 9　砷市场价格情况

(表中价格均为 99%级商品砷)

年份	价格,美元/kg	年份	价格,美元/kg
1976	4.07[11]	1985	4.62[84]
1979	4.18[83]	1988	1.60[82]
1980	6.60[83]	1989	1.03[82]
1981	6.05[83]	1990	3.96[82]
1982	5.39[83]	1991	1.50[82]
1983	4.95[12]	1992	1.25[82]
1984	4.62[12]		

表 9 中的价格变动情况反映了两个事实:其一,发展中国家进入砷市场带来的冲击;其二,发达国家基于环保考虑,逐步退出砷市场。

至于高纯砷的售价,其波动幅度较大,它取决于订货数量,也取决于产品质量,以 1985 年价格为例,日本 6 *N*As 价格如下:

1～10kg	45～80 日元/g
10～50kg	35～60 日元/g
50～100kg	32～40 日元/g
>100kg	29～35 日元/g

7 *N*As 价格,参照 6 *N*As 增加 30%～40%。

表 10 中列出了日本 6 *N*As 近年来的价格水平(仅列出 1～10kg 档的价格,以资对比)。

表 10　日本 6 *N* 级高纯砷历年价格

年　份	价格,日元/g	汇率 日元/美元
1985	50～80[85]	202
1986	40～100[86]	163
1987	35～60[87]	144
1988	35～60[88]	126
1989	35～60[89]	140
1990	35～60[90]	132
1991	40～80[91]	141
1992	40～80[92]	123
1993	40～80[93]	106
1994	40～80[94]	102.75
1995	40～80[95]	86.5
1995	80～150[96]	93.40

中国商品砷和高纯砷价格列入表 11。

表 11　中国砷的出厂价格[97]

产品名称	规　格	出厂价格 元/kg	执行标准
砷	含 As≥99%	8	GB 1477—79
高纯砷	As-05,检验 20 项杂质	400	
	As-06,检验 20 项杂质	1000	GB 1476—79

美、日对砷制品的关税见表 12。

表 12　砷制品的关税[82,32]

品名	税　号	最惠国	非最惠国	备　注
金属砷	2804.80.0000	免	13.2 美分/kg	1993.1.1 起
白　砷	2811.29.1000	免	免	1993.1.1 起
硫化砷	2813.90.1000	免	免	1993.1.1 起
砷　酸	2811.19.0000	3.1 美分/kg	6.6 美分/kg	1993.1.1 起
高纯砷	2804.80.0000	0(特惠)	3.9%(暂定)	1994(日本)

7.2.　市场需求与展望

美国是砷的消费大国,消耗量占世界年产量的 53%;欧洲共同体消费量占世界年产量的 33%弱[10]。根据 1988～1992 年的统计分析,美国对砷的需求仍保持这一水平[82]。

据文献[82]报道的统计数字,美国砷消费在各领域的分配情况如下:木材防腐 66%,农药 23%,玻璃脱色 4%,有色金属合金 4%,其他占 3%。

美国使用无机砷化物作木材防腐剂已有 50 多年历史,而且需求量有日益增长的趋势;在有木材工业的大多数国家也使用含砷防腐剂[98]。因此这一领域的需求至少会保持不变。

由于环保方面的限制,美国的含砷农药主要用于非食用性农作物。在棉花机械化收割前,用砷酸作脱叶剂以防止棉花被棉叶污染,另外,还用于铁路路基两旁的除草,但这方面的应用有逐渐收缩的趋势[98]。砷化合物还可用于棉田除莠剂[11]。

三氧化二砷或砷酸在玻璃制造业有重要应用,用于提高玻璃的均匀性和透明度,尤其是在制造白色玻璃瓶、餐具等方面应用广泛[98]。

金属砷仅用于制造有色金属合金,而且是砷需求方面的一个小领域。值得注意的是:这方面的需求有日益增

长的趋势，尤其是高纯砷的需求是一个明显增长的趋势。尽管在1994年高纯砷的需求量仅为43t[21]，在砷的总需求方面仅占0.1%；但如从产值方面分析，由于高纯砷与商品砷的价格相差高达数百倍，因此其产值也是一个不容忽视的数字。随着高科技的进展，随着移动电话、多媒体技术与光纤通信的广泛应用，这一方面的需求增长是毋庸置疑的。

8. 用 途

砷在全世界每年的消费量大体是50kt左右，其中97%是以砷化合物形式使用。在棉花生产中，甲基砷酸钠(MSMA)和甲基砷酸二钠(DSMA)用作除草剂，此外卡可基酸[又名二甲胂酸，$(CH_3)_2AsOOH$]也用于此项目的，其中以MSMA最为重要。据1974年的一项统计，美国含砷农药的应用比例为：MSMA 67%，DSMA 15%，砷酸13%，卡可基酸3%，砷酸铅2%[99]。

用于木材防腐的含砷防腐剂主要有3大类：铬-铜-砷型木材防腐剂(CCA)、铵-铜-砷型木材防腐剂(ACA)和氟-铬-砷-酚型木材防腐剂(FCAP)，其中以CCA使用最为广泛[98]。1983年美国在木材防腐方面的用砷量占全年总消费的55%，1988年达70%[98]；据1992年的统计数字，此项消费占66%[82]。

在冶金工业中，白砷可用作硫化铜和硫化铜的矿石浮选药剂[97]，还可利用白砷从铜-钴-镍矿中分离锌[31]。

白砷在玻璃制造业中用作消泡剂和脱色剂，玻璃中加入0.2%～3%的白砷可消除铁杂质的不良影响[31]。

对氨基苯砷酸(又名阿散酸，arsanilic acid) $H_2NC_6H_4AsO(OH)_2$及其衍生物可用作动物饲料添加剂，用于改善肉质、促进发育。对鸡、猪、火鸡等在屠宰前1周停止用药，不会影响食用[31]。

99%纯度的商品砷用作铅基合金、铜基合金的添加剂，可增加合金强度和耐腐蚀性。在铅-锑合金中加入少量砷，可使蓄电池延长使用寿命[31]。

高纯砷是砷的最有发展前景的应用领域，是制备砷化镓的主要原料。砷化镓是仅次于硅的第二大品种半导体材料，砷化镓及有关三元、四元半导体合金在高科技领域有重要应用。砷化镓器件可在更高的频率下工作，因而在微波领域大有可为，不仅在卫星通信、电视信号传送方面广为应用，而且已深入到人们的日常生活领域，如移动电话(包括汽车电话、手持式话机)等。砷化镓还是半导体激光器和发光二极管的主要材料，现代声光技术、办公自动化、城市交通管制以至商业广告牌均已开始实用化。光纤通信不仅可用于短途通话，而且还可用于长途电话及越洋通信[100]。

高纯砷的另一应用领域就是光致相变材料，它们在可读-写光盘中有广泛应用[48～60]。高纯砷还是锗、硅等半导体材料的掺杂剂，用于制造n型半导体材料。

参考文献

[1] Lide, D. R. (ed.), "CRC Hand book of Chemistry and Physics", 71st ed., p. 14-7, CRC Press, Inc., Boca Raton, Ann Arbor, Boston, 1990～1991.

[2] Mellor, J. W., "Comprehensire Treatise on Inorganic and Theoretial Chemistry", vol, 9, pp. 16～19, Longmans, Green & Co., Inc., New York, 1930.

[3] 《中国大百科全书·矿冶》，553页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1984年。

[4] 《辞源》，修订本，第三册，2241页，商务印书馆，北京，1984年。

[5] 《辞海》，1989年版，上册，647页，上海辞书出版社，上海，1989年。

[6] 同[5]，下册，4295页。

[7] 同[1]，p. 4-4.

[8] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, pp. 243～244, 1978.

[9] Smith, J. D., "The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth", Reprinted, with Collections, from Comprehensive Inorganic Chemistry, pp. 547～549, Pergamon Press, Oxford · New York · Toronto · Sydhey · Paris · Braunschweig, 1975.

[10] 《中国有色金属产品品种质量调查与研究》，772～778页，科学出版社，北京，1995年。

[11] 同[8]，pp. 246～249.

[12] 工業レアメタル，(92)，22～23(1987).

[13] 同[1]，p. 4-46.

[14] 饭田修一等编，张质贤等译，《物理学常用数表》，135页，科学出版社，北京，1979年。

[15] McGonigal, P. J., Grosse, A. V., *J. of Phys. Chem.*, **67**(4), 924(1963).

[16] 苏国辉，湖南冶金，(1)，47(1979).

[17] 王世通等，有色冶炼，(11)，11(1982)。

[18] 伍耀明等，有色金属(冶炼部分)，(2)，19(1985)。

[19] JP 83—69723(1983)，(Sumitomo Metal Industries, Ltd.)；*CA*，**99**，90363s.

[20] FR 2502608(1982)，Nakano, T. et al. (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)；*CA*，**98**，128625y.

[21] 工業レアメタル，(111)，35～37(1995).

[22] 杨英肖、张昌培、黄淑珍，《高纯元素制备及分析会议论文集》，183页，科学出版社，上海，1965年。

[23] Whelan, J. M. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **107**(12), 982(1960).

[24] 施惠英、周炘祥，同[22]，190页。

[25] Weisberg, L. R. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **110**(1), 56(1963).

[26] 吉富省平，電子材料，**4**(4)，43～48(1965).

[27] Звиададзе, Г. Н., Табатадзе, Е. С., "Вакуумные процессы в цветной металлургии", стр. 178～181, Наука, Алма-Ата, 1971.

[28] 黎宝良、杨英岁、刘成林、徐菊香、李德俊,"设备的气密性与 $AsCl_3$ 质量的关系",载于中国有色金属学会半导体材料学术委员会,《一九八九年全国砷化镓及有关化合物会议和第一届全国 MOCVD 会议论文摘要》,68 页,中国科学院上海冶金研究所,上海,1989 年。
[29] 张昌塔,稀有金属,(4),12(1981)。
[30] Lin, L. Y., Lin, Y. W. et al., *J. Crystal Growth*, **56** (2), 344(1982).
[31] 工業レアメタル,(107),38～40(1993).
[32] 工業レアメタル,(109),33～35(1994).
[33] 同[10],782 页。
[34] 曲洪海等,"GaAlAs/GaAs 高亮度 LED 的多片多层液相外延",同[28],76 页。
[35] 章其麟等,"MOCVD 生长 GaAlAs/GaAs 量子阱激光器材料",载于中国有色金属学会半导体材料学术委员会,《第三届全国 MOCVD 学术会议论文集》,106 页,山东大学晶体材料研究所,济南,1993 年。
[36] Basson, J. H. et al., *S. Afr. J. Sci.*, **87** (3～4), 130 (1991); *CA*, **115**, 170454m.
[37] Melloch, M. R. et al., *IEEE Electron Device Lett.*, **12** (3), 137(1991).
[38] Tatsuya, O. et al., *J. Crystal Growth*, **145** (1/4), 924～928(1994).
[39] 藤村沢夫等,東芝レビユー,**40**(7),585～587(1985).
[40] WO 8900769(1989. 01. 26), Noguchi, M. (Mitsubishi Monsanto Chem Co.; Mitsubishi Kasei Corp.); *CA*, **111**, 183882s.
[41] 王国文等编著,《激光与光电子技术》,110～113 页,上海科学技术出版社,上海,1994 年。
[42] Olsen, G. H. et al., *IEEE J. Quantum Electron.*, (QE-17), 128～138(1981).
[43] Tsang, W. T., *Appl. Phys. Lett.*, **44** (3), 288～290 (1984).
[44] Nahory, R. E. et al., 同[43], **33**(7), 659(1978).
[45] Craford, M. G. et al., *Solid State Technology*, (1), 39～46(1974).
[46] Pearsall, T. P., "GaInAsP Alloy Semiconductors", p. 3, p. 35, p. 456, John Wiley & Sons, Inc., Chichester · New York · Brisbane · Toronto · Singapore, 1982.
[47] 杨保华、王占国、龚秀英、方寿科、林兰英,"LPE $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$/GaSb 的生长及性质",同[28],93 页。
[48] JP 86—168143(1986. 7. 29), Uchiumi, K. et al. (Fujitsu Ltd.); *CA*, **106**, 111430s.
[49] JP 91--61081(1991. 3. 15), Kobayashi, T. (Toshiba Corp.); *CA*, **115**, 266976j.
[50] JP 86—156544(1986. 7. 16), Maeda, M. et al. (Fujitsu Ltd.); *CA*, **106**, 76206z.
[51] JP 87—222443(1987. 9. 30), Fujimori, S. et al. (Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.); *CA*, **110**, 85718c.
[52] JP 87--222442(1987. 9. 30), Fujimori, S. et al. (Nippon Telegraph and Telephone Pablic Corp.); *CA*, **110**, 85719d.
[53] JP 89—251337(1989. 10. 5), Nakamura, N. (Toshiba Corp.); *CA*, **113**, 123987m.
[54] JP 86--168144(1986. 7. 29), Uchiumi, K. et al. (Fujitsu Ltd.); *CA*, **106**, 111431t.
[55] JP 88—187432 (1988. 8. 3), Suzuki, K. (Toshiba Corp.); *CA*, **110**, 85671g.
[56] Bedair, S. M. et al., "Mater. Res. Soc Symp. Proc. 90. Mater. Infrared Detect. Sources", pp. 447～453, 1987; *CA*, **107**, 49818q.
[57] Васильев, А. В. и др., Высокочистые вещества, (6), 206 (1987).
[58] Artjushenko, V. G. et al., "Proc SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 1048. Infrared Fiber Opt", pp. 2～8, 1989; *CA*, **111**, 105093w.
[59] JP 89—45740 (1989. 2. 20), Inagawa, I. et al. (Hisankabutsu Glass Kenkyu Kaihatsu K. K.); *CA*, **111**, 159002j.
[60] Nishi, J. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**(7), 553(1988).
[61] 中国有色金属工业总公司编,《中国有色金属产品目录》,下册,50 页,中国科学技术出版社,北京,1988 年。
[62] 同[61],92 页。
[63] YS/T 43—92.
[64] YS/T 34. 1～34. 4—92.
[65] 同[8], p. 246.
[66] 同[9], p. 583.
[67] 蔡绍勤主编,《有色金属工业分析丛书 · No. 8 · 高纯金属和半导体材料分析》,183～198 页,冶金工业出版社,北京,1995 年。
[68] 吴锦琰等,稀有金属,(3),51(1980)。
[69] 杨南生等,稀有金属,(3)56(1980)。
[70] 工業レアメタル,(106),68～71(1993).
[71] 《中国大百科全书 · 现代医学 Ⅱ》,1089～1090 页,中国大百科全书出版社,北京 · 上海,1993 年。
[72] 国际劳工局编,劳动人事部劳动保护科学研究所等译,《劳动保护百科全书》,上册,152～157 页,科学技术文献出版社,北京,1986 年。
[73] 後藤稠等编,中国医科大学卫生系等译,《工业中毒便览》,增补版,上册,97～106 页,人民卫生出版社,北京,1983 年。
[74] 《中国大百科全书 · 环境科学》,298～299 页,中国大百科全书出版社,北京 · 上海,1983 年。
[75] "Code of Federal Regulations", Title 29, pt. 1910, OSHA, Washington, D. C., May 21, 1971.
[76] 同[12],(92),24(1987).
[77] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", 4th ed., p. 419, Van Nostrand Reinhold Company, New York · Cincinnati · Toronto · London · Melbourne, 1975.

[78] 同[10],783～784页。
[79] 北京化学试剂公司编,《化学试剂目录手册》,69页,北京工业大学出版社,北京,1993年。
[80] 同[61],92～93页。
[81] 《化学危险物品手册》,773页,上海科学技术出版社,上海,1983年。
[82] "Mineral Commodity Summaries 1993", Bureau of Mines, U. S. Department of the Interior, Washington, D. C., 1993.
[83] 工業レアメタル,(87),20(1985).
[84] 工業レアメタル,(95),38(1988).
[85] レアメタル・ニュース,(1335),4(1985).
[86] レアメタル・ニュース,(1383),4(1986).
[87] レアメタル・ニュース,(1419),4(1987).
[88] レアメタル・ニュース,(1479),4(1988).
[89] レアメタル・ニュース,(1527),4(1989).
[90] レアメタル・ニュース,(1575),5(1990).
[91] レアメタル・ニュース,(1621),5(1991).
[92] レアメタル・ニュース,(1666),5(1992).
[93] レアメタル・ニュース,(1710),5(1993).
[94] レアメタル・ニュース,(1731),7(1994).
[95] レアメタル・ニュース,(1774),7(1995).
[96] レアメタル・ニュース,(1785),7(1995).
[97] 同[61],417页。
[98] 同[10],779～782页。
[99] "Bulletin 671 · Mineral Facts and Problems", 1980 ed., pp. 47～54, Bureau of Mines, U. S. Department of the Interior, Washington, D. C., 1980.
[100] Kodelnik, H, *Science*, **228**(4703), 1043～1048(1985).

shenhuahewu

砷化合物 Arsenic Compounds

陶文田 武汉大学化学系

1. 概述 …… 154
2. 无机砷化合物 …… 154
2.1. 砷化氢 …… 154
2.1.1. 性质 …… 154
2.1.2. 制备方法 …… 154
2.1.3. 其他类型的砷化氢 …… 154
2.2. 卤化砷 …… 154
2.2.1. 通性 …… 154
2.2.2. 三卤化砷 …… 154
2.2.3. 五卤化砷 …… 155
2.2.4. 卤化砷的加合物 …… 155
2.2.5. 其他卤化砷 …… 155
2.3. 氧化砷 …… 156
2.3.1. 三氧化二砷 …… 156
2.3.2. 五氧化二砷 …… 156
2.3.3. 其他氧化砷 …… 156
2.4. 亚砷酸和砷酸 …… 156
2.4.1. 亚砷酸及其盐 …… 156
2.4.2. 砷酸及其盐 …… 157
2.5. 硫化砷 …… 159
2.5.1. 通性 …… 159
2.5.2. 硫化亚砷 …… 159
2.5.3. 五硫化二砷 …… 159
2.5.4. 一硫化砷 …… 160
2.6. 砷化镓、铟、硅和锌的化合物 …… 160
2.7. 其他无机砷化合物 …… 161
3. 有机胂化合物 …… 161
3.1. 胂及其烃基衍生物 …… 161
3.1.1. 烷基胂及其衍生物 …… 161
3.1.2. 芳基胂及其衍生物 …… 164
3.1.3. 三烃基胂配合物 …… 166
3.1.4. 杂环基胂 …… 167
3.1.5. 环状胂 …… 167
3.2. 卤化胂 …… 168
3.2.1. 一烃基二卤化胂 …… 168
3.2.2. 二烃基一卤化胂 …… 170
3.2.3. 卤化胂（Ⅴ） …… 170
3.2.4. 烃氧（氮）氯化胂 …… 170
3.3. As—As键化合物 …… 171
3.3.1. 烷基二胂衍生物 …… 171
3.3.2. 芳基二胂衍生物 …… 173
3.4. 季钾盐 …… 173
3.4.1. R_4AsX 类型季钾盐 …… 173
3.4.2. $R_3AsR'X$ 类型季钾盐 …… 173
3.5. 胂叶立德 …… 175
3.5.1. 稳定的胂叶立德 …… 175
3.5.2. 不稳定的胂叶立德 …… 175
3.5.3. 半稳定胂叶立德 …… 175
3.6. 亚胂、亚胂酸及其衍生物 …… 176
3.6.1. 氢氧化亚胂衍生物 …… 176
3.6.2. 亚胂酸及其衍生物 …… 176
3.7. 胂酸及其衍生物 …… 176
3.7.1. 烷基胂酸及其衍生物 …… 176
3.7.2. 芳基胂酸及其衍生物 …… 179
3.7.3. 氧化胂 …… 180
3.7.4. 胂酸盐 …… 181
3.8. 烃基胂（Ⅴ） …… 181
3.8.1. 五烷基胂 …… 181
3.8.2. 五芳基胂 …… 181
3.8.3. 四烃基胂衍生物 …… 181
3.9. As—P键化合物 …… 181
4. 产品规格和分析方法 …… 182
4.1. 产品规格 …… 182
4.2. 分析方法 …… 184
5. 毒性、安全和环境保护 …… 184
6. 用途 …… 184
参考文献 …… 185
基本参考文献 …… 187

1. 概 述

砷，元素符号As，在周期表中属第四周期第VA族，其外层电子结构为 $4s^24p^3$。

在化合物中砷的氧化态通常为－3、+3、+5，与氮、磷相似，可形成多种类型无机和有机化合物，例如：氧（硫、卤）化砷、亚砷酸、砷酸及其衍生物，烃基胂、卤化胂、季鉮盐、环状胂、偶胂、亚胂酸、胂酸及其衍生物。

砷化合物用途很广[1,2]。在农业上砷酸盐和亚砷酸盐用作杀虫剂、杀菌剂、除草剂和农药等。三氧化二砷和三氯化砷则是医药工业、染料工业和半导体工业的基本化工原料。50年代后，由于G. Wittig和黄耀曾的出色工作[3,4]，使应用有机合成的金属有机化合物扩展到第VA族元素，应用胂试剂直接合成出烯烃化合物、三元环衍生物和许多昆虫性信息素，并阐明了产物的立体化学结构。近年来，为了获得高纯度的砷化镓等半导体材料，应用有机镓、有机磷等化合物所形成的配合物或化合物作为前体物制备的高纯砷化镓、磷化镓、磷化铟等化合物，均具有良好的导电性能[5]。

砷化合物的毒性较大。现已证实砷化合物为致癌物，主要为肺癌及皮肤癌。

2. 无机砷化合物

2.1. 砷 化 氢

砷化氢的类型有：AsH_3、As_2H_4、As_2H、AsH和As_4H_2，但目前具有实际应用价值的仅有AsH_3。

2.1.1. 性 质

砷化氢（三氢化砷）[7784-42-1] AsH_3，分子量77.93，无色、剧毒，类似大蒜味的气体，熔点－116.3℃，沸点－62.4℃，液态密度（－64℃）为1.640g/mL，生成热 $\Delta H^{\ominus}_{298}$ 为66.44kJ/mol；摩尔熵 $\Delta S^{\ominus}_{298}$ 为222.7J/(mol·K)。在室温和101.325kPa（1atm）下100g水可溶解20mL砷化氢。在－10℃（或压力）下生成含6个结晶水的砷化氢水合物 [65423-90-7] $AsH_3 \cdot 6H_2O$。

贮存于空气中的砷化氢不稳定，加热至300℃可分解出单质砷。在潮湿空气中和光照下易分解。此外，砷化氢还是一种强还原剂。尽管室温下不被空气中氧氧化，但依靠空气中提供的氧能点燃生成砷、三氧化二砷、五氧化二砷。砷化氢与稀硝酸银溶液反应生成金属银，与氯化汞溶液反应生成砷化汞 [65496-41-5] As_2Hg_3。

砷化氢与金属钠反应生成砷化二氢钠，其反应如下：

$$Na+AsH_3 \xrightarrow{NH_3} NaAsH_2+\frac{1}{2}H_2$$

在氮气保护下，氢化砷与三苯基代甲基钠的乙醚溶液反应，可制得砷化二氢钠，其反应如下：

$$(C_6H_5)_3CNa+AsH_3 \xrightarrow{乙醚} (C_6H_5)_3CH+NaAsH_2$$

氯气与砷化氢反应生成氯化氢和单质砷，若在较低温度下可生成一氯二氢化砷和二氯一氢化砷的混合物，AsH_2Cl 和 $AsHCl_2$ 均为不稳定的黄色固体[6]。

2.1.2. 制备方法

用含砷无机化合物（或砷单质）与氢气在催化下反应制得砷化氢。一般用电正性金属砷化物与水（或酸）反应，获得砷化氢。例如：砷化钙 [12255-53-7] 与水反应生成砷化氢，其产率14%；砷化钠 [12044-25-6] 溶液在液氨中与溴化铵反应，可获得较高产率（60%～90%）的砷化氢[7]。在动植物腐烂体中有时也可释放出砷化氢或其衍生物。

2.1.3. 其他类型的砷化氢

四氢化二砷 [15942-63-9] As_2H_4，是Mg-Al-As合金与稀硫酸反应制备三氢化砷过程中生成的一种副产物[8]。气体状态的四氢化二砷稳定，但这种稳定性在冷却状态（－100℃）自动消失。四氢化二砷的生成热 $\Delta H^{\ominus}$ 为（117±4）kJ/mol［（28±1）kcal/mol］。一氢化砷（或二氢化二砷）[4452-84-7] AsH（或 As_2H_2）为棕色无定形固体，可用氯化亚锡在盐酸中还原+3价砷化合物来制备[9]。二氢化四砷 [65496-40-4] As_4H_2 为棕色固体，由四氯化锡与氢化砷进行氧化反应制备。

2.2. 卤 化 砷

2.2.1. 通 性

砷与卤素可生成一系列－3价卤（氟、氯、溴、碘）化砷和+5价卤（氟、氯、碘）化砷。它们的物理性质见表1。所有三卤化砷都是共价键（As—X为σ键）化合物，易水解生成亚砷酸盐。三卤化砷的结构与三卤化磷相似，为棱锥形结构。工业上常用单质砷与卤素直接化合制备三卤化砷。

2.2.2. 三卤化砷

（1）三氟化砷 三氟化砷 AsF_3，分子量131.91，油状液体。遇水或酸分解，并产生有毒气体。蒸气压在13.2℃时为13.3kPa，41.5℃时为53.3kPa。不自燃，存放于阴凉干燥处，远离火种、热源。工业上常用三氧化二砷与硫酸和氟化钙的混合物反应来制备。在干冰冷却下三氟化砷与液氯反应生成易潮解的二氯三氟化砷 [14933-43-8] $AsCl_2F_3$，它是由四氯化砷离子（$AsCl_4^+$）和六氟化砷离子（AsF_6^-）组成的[11]。

（2）三氯化砷 又称氯化亚砷 $AsCl_3$，分子量181.28。凝固点－18℃，蒸气压1333.22Pa（23.5℃），蒸

表 1　卤化砷的物理性质[105]

名称和分子式	CAS 登录号	沸　点 ℃	熔　点 ℃	密　度 g/cm³	状　态	生成热 kJ/mol	摩尔熵 J/(mol·K)
三氟化砷 AsF_3	[7784-35-2]	60.4	−8.5	2.666	无色液体	−956.25	
五氟化砷 AsF_5	[7784-36-3]	−58.2 −53	−88.7 −80.0	7.71	无色气体		
三氯化砷 $AsCl_3$	[7784-34-1]	130.2 130	−13 −18	2.205 2.163	无色液体	−305	208
五氯化砷 $AsCl_5$	[22441-45-8]		−40		无色液体		
三溴化砷 $AsBr_3$	[7784-33-0]	221	31	3.66	黄色固体	−197	363.8
三碘化砷 AsI_3	[7784-45-4]	400	140.7	4.39	红色固体	−58.2	213.0
五碘化砷 AsI_5	[13453-18-4]		76	3.93	固体		

气相对密度 6.25。是一种无色发烟油状液体，在潮湿空气中冒烟，不自燃，具有刺激性，有强烈的腐蚀性和毒性。易溶于氯仿、乙醚，水解生成一氯氧化砷及氯化氢，当水过量时则生成三氧化二砷及氯化氢。三氯化砷是三卤化砷中最重要的一种化合物，是制备单质高纯砷和有机胂化合物的基本原料，还可以用作普通分析试剂和有机合成的催化剂。三氯化砷的制备方法除单质砷与氯气直接化合生成以外，还有如下几种方法：①氯气与三氧化二砷反应；②一氯化硫（S_2Cl_2）或二氯化硫和氯气的混合物与三氧化二砷反应；③浓盐酸或硫酸和氯气的混合物与三氧化二砷反应。

(3) 三溴化砷　三溴化砷 $AsBr_3$，分子量 314.66，为三棱形黄色固体。介电常数 8.33 (35℃)。与三氯化砷的性质相似，遇水分解，溶于氯化氢和二硫化碳。可用作分析试剂和制药工业的原料。通常采用单质砷与溴在二硫化碳溶剂中反应制取。

(4) 三碘化砷　又称碘化砷 AsI_3，分子量 455.64，为橙红色鳞片状或粉状结晶。见光或遇潮湿空气易变质。不自燃，于明火高温时逸出的蒸气剧毒。灼烧时升华。能溶于醇、醚及二硫化碳。与其他三卤化物相比，水解较慢，但在 100℃温度下缓慢分解，若升至 200℃则迅速分解生成碘、三氧化二砷和单质砷。三碘化砷溶液不稳定，在潮湿空气中易分解。遇金属钠及钾能形成对撞击敏感的爆炸物。通常由砷与碘在二硫化碳中直接化合制得。也可以在热的＋3 价砷盐酸溶液中加入碘化钾使三碘化砷沉淀出来。用于制药工业和折光率的测定，也可用作普通分析试剂。

2.2.3.　五卤化砷

(1) 五氟化砷　五氟化砷 AsF_5，分子量 169.91。介电常数 (20℃) 12.8。属三角双锥体分子结构，气态时为缔合物。可用三氟化砷与五氟化锑和溴的混合物发生氟化反应制备。

(2) 五氯化砷　五氯化砷 $AsCl_5$，分子量 252.20。遇水分解。

2.2.4.　卤化砷的加合物

三卤化砷与三氧化硫、氨和氯化硫等能形成一系列稳定的加合物，如 $2AsF_3 \cdot 3SO_2$、$AsF_3 \cdot 3NH_3$[112]、$AsF_3 \cdot SCl_4$、$AsCl_3 \cdot 4NH_3$ 等，其中以三氟化砷的加合物最稳定。

2.2.5.　其他卤化砷

一氯化二氢砷 [39517-11-18] H_2AsCl，分子量 112.38，为黄色固体。

二氯化一氢砷 [38240-98-1] $HAsCl_2$，分子量 146.83，为黄色固体。

二碘化砷 [13453-17-3] AsI_2（或 As_2I_4），为红色菱形晶体。易溶于有机溶剂。由单质砷与碘蒸气直接化合制得。于 136℃分解。遇水发生歧化反应，生成单质砷和三

碘化砷。

$$3As_2I_4 \xrightarrow{H_2O} 4AsI_3 - 2As$$

硅氢基二碘化砷 (silyl diiodoarsine) I_2AsSiH_3，分子量359.84，无色液体，熔点－40℃，沸点210℃，生成热38.46kJ/mol (9.2kcal/mol)。

四硅氢基碘化砷 (tetrasilyl iodoarsane) $IAs(SiH_3)_4$，分子量326.28，无色液体，遇水分解，25℃时即分解。

2.3. 氧化砷

在砷的氧化物中，三氧化二砷和五氧化二砷是最重要的化工原料，用于制备多种含砷化学品。它们极易溶于碱溶液，前者生成亚砷酸盐，后者生成砷酸盐。

2.3.1. 三氧化二砷

三氧化二砷 [1327-53-3] As_2O_3，别名亚砷酸酐、亚砒酸、信石、砒霜和白砒。分子量197.84，熔点315℃(加热至193℃时开始升华)，密度(25℃) 3.865g/cm³；生成热 $\Delta H_{298}^{\ominus}$ 为－1313.9kJ/mol，摩尔熵 $S_{298}^{\ominus}$ 为214J/(mol·K)。结构为畸变的八面体。三氧化二砷属两性化合物，可溶于酸和碱。溶于盐酸后生成三氯化砷；溶于氢氧化钠或碳酸钠溶液则生成亚砷酸盐。微溶于水，在有机溶剂中只溶于甘油，不溶于三氯甲烷和乙醚。本品为无臭、无味的白色粉末，其毒性大于五氧化二砷。不自燃，但遇火即产生剧毒气体，大白鼠经口 LD_{50} 为45mg/kg。

工业制造方法系采用氧化焙烧法，其反应如下：

$$2As_2S_2 + 7O_2 \longrightarrow 2As_2O_3 + 4SO_2$$
$$2As_2S_3 + 9O_2 \longrightarrow 2As_2O_3 + 6SO_2$$

将含三氧化二砷24%～30%的雄黄矿石经焙烧、除尘和沉降等处理制得三氧化二砷[13]，其生产流程见图1。

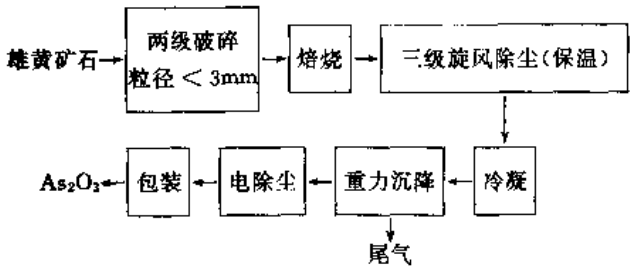


图1 三氧化二砷工业生产流程

将三氧化二砷自热水中重结晶可制得化学纯的产品[14]。工业上三氧化二砷被用作玻璃的去氧和脱色剂、浸洗羊毛、提炼准金属砷、制作砷合金和半导体原料，还可用于涂料和染料的制造。纯品可用作分析化学中的基准试剂，也可以作防腐剂和锅炉防垢剂，还可用来制备亚砷酸及其盐。农业上可用作防治病虫害及砷盐农药的原料。在陶瓷和搪瓷等工业生产中也得到应用。

2.3.2. 五氧化二砷

五氧化二砷 [1303-28-2] As_2O_5，别名无水砷酸、砷酸酐。分子量229.84，熔点315℃(分解)，密度4.32g/cm³，白色无定形块状物或粉末，易潮解，溶于水形成砷酸，可溶于乙醇、酸及碱。不自燃，遇明火高温时产生剧毒的蒸气。生产车间空气中最高允许浓度为0.3mg/m³。

五氧化二砷可采用以下4种方法制备。

(1) 硝酸氧化法 先将三氧化二砷调成糊状，放入防腐的反应器中，然后按理论量缓缓加入硝酸，此时有大量一氧化氮生成。随着硝酸不断加入，反应逐渐趋于激烈。当硝酸加完时，反应尚未完全，应继续搅拌直至三氧化二砷完全消失，无一氧化氮放出为止。反应式如下：

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 4NO\uparrow$$

将生成物用蒸汽蒸干，愈干愈好。然后于高温炉内，在300℃下干燥脱水，即得成品。包装应迅速，以防吸潮。

(2) 过氧化氢氧化法 将用水调成糊状的三氧化二砷放入夹套搪瓷釜内，再按理论量缓缓加入过氧化氢，反应由缓慢而渐趋激烈。加完后，继续搅拌，使物料充分反应。

$$As_2O_3 + 2H_2O_2 \longrightarrow As_2O_5 + 2H_2O$$

采用过氧化氢氧化法，因无一氧化氮污染，且后处理简单，是一种较理想的方法。

(3) 水合物脱水法 系将五氧化二砷四水物($As_2O_5 \cdot 4H_2O$)于200℃下脱水制得成品。

(4) 砷酸脱水法 系将砷酸水合物 ($H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) 于450℃脱水制得成品。

五氧化二砷为强氧化剂，能使氯化氢脱氯。主要用于砷酸盐的制备，还用于染料、印刷工业等方面，农业上用作杀虫剂。

2.3.3. 其他氧化砷

一氯化氧化砷[14525-25-8]AsOCl，分子量126.37。为棕色固体，遇水或暴露在空气中易分解。

2.4. 亚砷酸和砷酸

2.4.1. 亚砷酸及其盐

(1) 亚砷酸 亚砷酸 [13464-58-9] H_3AsO_3，分子量125.95。无色液体。属弱酸，在25℃下的离解常数为 8×10^{-16}。

(2) 亚砷酸盐　亚砷酸与金属离子反应可形成亚砷酸盐。

a. 亚砷酸钠　一般为 $NaAsO_2$、As_2O_3、Na_3AsO_3 和 Na_2HAsO_3 等的混合物，密度 1.87g/cm³。亚砷酸钠为灰白色或白色粉末。不自燃，遇火即产生剧毒气体。易溶于水，稍溶于乙醇。在空气中吸收二氧化碳而逐渐分解形成硬块，易潮解。亚砷酸钠溶液在碱性介质中是强还原剂，电极电位为 $E^{\ominus}_{298}=-0.71V$。工业品级中亚砷酸钠约占 65%，游离的三氧化二砷约占 31%。纯净的亚砷酸钠为白色粉末，为了警惕其毒性，工业品均染上蓝色，以便贮存、施用时引起人们的特别注意。工业品亚砷酸钠，密度 3.40～3.49g/cm³；晶格常数 $a=1.4314nm$ (14.314Å)，$b=0.6779nm$ (6.779Å)，$c=0.5086nm$ (5.086Å)。25℃时在乙醇中的溶解度为 28.06g，25℃时在丙醇中的溶解度为 20.84g。

亚砷酸钠的制取通常有两种方法：

① 纯碱法　将 30%～35%纯碱（加适量烧碱）溶液与三氧化二砷在 90～95℃进行反应，其反应如下：

$$Na_2CO_3+As_2O_3\longrightarrow 2NaAsO_2+CO_2$$

反应完毕，将反应液蒸发至含水 18%，产品呈糊状物，进一步干燥后得粉末状产品。

② 烧碱法　将 40%烧碱溶液放入反应器中，加入适量的水进行调节，在 90～95℃温度下，缓慢加入三氧化二砷，其反应如下：

$$As_2O_3+2NaOH\longrightarrow 2NaAsO_2+H_2O$$

反应结束后，将反应液进行浓缩。如果生产糊状产品，浓缩至密度 1.92g/cm³ 即可。此时，加入调好的淀粉，搅拌均匀后，冷却至 50℃，再加盐基糊状蓝染色即可。如果需要生产粉状产品，浓缩至密度控制在 1.85～1.95g/cm³ 之间，冷却至 75℃，在热风炉中于 380～420℃温度下进行喷雾干燥，出口温度为 135～145℃。产品经干燥后，磨细，搅拌下加盐基糊蓝和淀粉，混匀后进行成品包装。糊状产品的质量较低，且不均匀，因而使用时难以准确配料，加上产品硬结，造成大量损耗，故生产粉状产品比较合理。

亚砷酸钠可用作杀虫剂，也可用作皮革防腐剂等。

b. 亚砷酸盐的配合物　亚砷酸盐的配合物有醋酸亚砷酸铜 [12002-03-8] $(CH_3COO)_2Cu\cdot 3Cu(AsO_2)_2$，俗名巴黎绿 (paris green)，可用作杀虫剂和颜料等。

2.4.2. 砷酸及其盐

(1) 砷酸　砷酸 H_3AsO_4，分子量 141.95。工业砷酸 (commercial arsenic acid) [7778-39-4]，通常含有 1 分子的五氧化二砷和 4 分子的水 $As_2O_5\cdot 4H_2O$；也有含半个结晶水的砷酸 $H_3AsO_4\cdot\frac{1}{2}H_2O$ [7774-41-6]。三氧化二砷与浓硝酸发生氧化反应，制得工业砷酸。工业砷酸为三元酸，离解常数为：$K_1=5.6\times10^{-3}$；$K_2=1.7\times10^{-7}$；$K_3=3.0\times10^{-12}$。工业砷酸加热到 100℃时得焦砷酸 [13453-15-1] $H_4As_2O_7$。高温下砷酸脱去全部水得到偏砷酸 [10102-53-1] $HAsO_3$，分子量 123.93。工业砷酸主要用作制备砷酸盐的中间原料和合成无机、有机化合物的中间体。

砷酸除了用硝酸氧化法制备以外，还可以用下列氧化法制备。

① 氯氧化法　用液氯（或漂白粉）氧化三氧化二砷，反应式如下：

$$As_2O_3+3H_2O+2OCl^-\longrightarrow 2H_3AsO_4+2Cl^-$$

用液氯法生产，副产物为盐酸；用漂白粉生产，副产物为氯化钙。用漂白粉生产时，漂白粉中的氢氧化钙含量应尽可能低，否则，易生成不溶性的砷酸钙。氧化温度控制在 20～25℃。由于漂白粉法产物收率太低，现在工业上很少采用。

② 空气氧化法　控制在 700℃以下用空气氧化三氧化二砷，生成 5 价氧化砷，然后进行水解制得工业砷酸。氧化产率一般可达到 97%。

(2) 砷酸盐　砷酸与碱反应或偏（焦）砷酸盐在冰中处理均可制备砷酸盐。

a. 砷酸一氢钠 [13510-46-8]　$Na_2HAsO_4\cdot 12H_2O$，俗名砒酸钠，分子量 402.09，熔点 28℃，沸点 100℃，密度 1.736～1.759g/cm³，白色或灰白色粉末。能溶于水，稍溶于乙醇。不自燃，高温时会产生剧毒气体。

含有 7 个结晶水的砷酸一氢钠 $Na_2HAsO_4\cdot 7H_2O$，分子量 312.01，密度 1.864g/cm³，饱和溶液粘度 (100℃) 0.02655Pa·s (0.2655g·cm^{-1}·s^{-1})；饱和溶液的蒸气压 20℃时为 2226.44Pa，25℃时为 2999.70Pa。熔点 56.30℃，比热容 (16～20℃) 1.464J/(g·℃) [0.350cal/(g·℃)]，摩尔热容 457.3J/(mol·℃) [109.3cal/(mol·℃)]，水合热 50.42kJ/mol (12.05kcal/mol)，折射率 1.4658。本品为无色单斜晶系结晶，100℃时失去 7 个结晶水。溶于水，微溶于乙醇。加热至 220℃时，转化为 $Na_4As_2O_7$。在水银灯照射下，略显荧光。

其制备方法通常有 3 种。

① 砷酸钙法　将砷酸钙和 30%纯碱溶液加入高压釜中，搅拌下反应 4h，反应温度维持在 80～85℃，压力为 303.98～506.63kPa (3～5atm)。反应完毕后，过滤，除去碳酸钙沉淀，将滤液蒸发，得晶状成品。

② 三氧化二砷法　将三氧化砷的氢氧化钠溶液与硝酸混合，蒸发至干，然后在反射炉中煅烧。用氢氧化钠溶液浸取煅烧物，将浸取液蒸发浓缩，冷却至 23℃，即

析出含7个结晶水的砷酸一氢钠晶体；

③ 中和法 在20℃左右的砷酸水溶液中，加入稍过量的碳酸钠，然后进行蒸发浓缩、冷却，得晶状成品。

砷酸一氢钠可用作木材防腐剂、缓蚀剂、有机合成中的催化剂。

b. 砷酸钙 [30375-02-1] $Ca_3(AsO_4)_2$，俗名砷酸三钙、正砷酸三钙、黄瓜黄粉，分子量398.08。本品为白色粉末，微溶于水，易溶于盐酸和硝酸，遇热分解，有毒！空气中的容许浓度美国规定1mg/m³。工业品的砷酸钙均以碱式化合物形式存在。分子式 $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$，分子量472.17。由于纯砷酸钙稍溶于水，易造成药害，所以工业品中常常加入过量的石灰，以保持碱性，该产品又称为“安全”砷酸钙。

工业品砷酸钙的生产方法主要有以下5种。

① 催化氧化法 将三氧化二砷加热至80～90℃，加氢氧化钠调整碱度，三氧化二砷与氢氧化钠重量比为1∶6～1∶6.5时，得到亚砷酸钠。用少量硫酸铜作催化剂，通入空气氧化，得砷酸钠。使其与过量石灰反应，过滤、干燥后得成品。

② 砷酸法 砷酸与石灰乳在80～95℃温度中和，然后过滤、干燥得成品。

③ 电化学法 先将三氧化二砷与10%氢氧化钠作用，制得碱性亚砷酸钠溶液，在阳极进行氧化后，得砷酸钠，其反应如下：

$$NaAsO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_3AsO_4 + H_2\uparrow$$

氧化后的溶液与过量的石灰乳反应，然后过滤、干燥得到成品。

④ 热法 将三氧化砷与石灰乳混合后，于600～700℃在反射炉中用空气氧化，得到成品。此法具有操作安全、质量可靠、收率高等优点。

⑤ 直接法 直接从含砷氧化矿物中制取。将臭葱石 ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) 与碱液混合，于90～92℃温度下反应，其反应如下：

$$FeAsO_4 \cdot 2H_2O + 3NaOH \longrightarrow Na_3AsO_4 + Fe(OH)_3 + 2H_2O$$

再将反应液与石灰乳反应，制得工业品砷酸钙。

砷酸法生产碱式砷酸钙的工艺流程见图2。将浓度为12%～15%（以CaO计算）的石灰乳置于反应器中，在搅拌下，缓缓加入45%～50%的砷酸，反应温度应保持在95℃左右，反应如下：

$$4Ca(OH)_2 + 2H_3AsO_4 \longrightarrow Ca_3(AsO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + 6H_2O$$

得到的浆料过滤后，将沉淀置入喷雾干燥器中干燥，控制进口温度500℃左右，出口温度为160℃。干燥后的产品由螺旋输送器送进贮料室包装。

生产砷酸钙常伴有污水净化问题。污水的来源有：洗

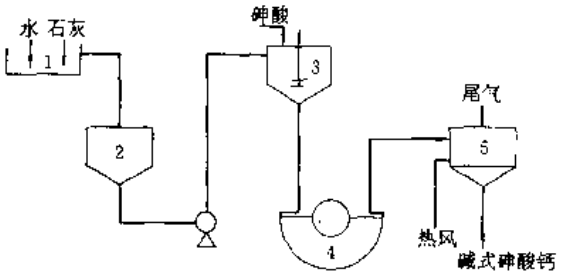


图2 砷酸法生产碱式砷酸钙流程图
1—消化器；2—贮槽；3—反应器；
4—过滤器；5—喷雾干燥器

涤过滤机上的沉淀；湿式真空泵和冷凝器流出的废液；洗涤设备和地面的废水等。将上述所有的污水收集在设有搅拌机的集水坑中，用离心泵送到沉淀池中，沉积在沉淀池中的沉淀送回生产系统（砷酸钙沉淀器）。澄清液则用石灰处理，从中将砷以不溶性钙盐的形态沉淀出来。

砷酸钙主要用作杀虫剂。

c. 砷酸铅 [7784-40-9] $Pb_3(AsO_4)_2$，别名砒酸铅，分子量347.12，熔点1042℃（分解），密度5.8g/cm³，本品为白色结晶粉末。溶于硝酸和氢氧化钠溶液，不溶于水。加热至280℃时失水生成焦砷酸盐。在强烈燃烧条件下会分解成熔融状的氧化砷和氧化铅。剧毒！现场操作时应穿防护工作服和戴防护手套。可用作杀虫剂、除草剂和绦虫药。工业品砷酸铅是由正砷酸铅 [$Pb_3(AsO_4)_2$] 和酸式砷酸铅 ($PbHAsO_4$) 所组成，其中95%以上为酸式砷酸铅。工业上习惯将酸式砷酸铅称为砷酸铅，密度板状的为5.94g/cm³，菱形的（15℃）为6.071g/cm³，无定形的（20℃）为5.786。晶格常数 a=0.485nm（4.85Å）；b=0.676nm（6.76Å）；c=0.583nm（5.83Å）。如在热水或潮湿空气中长期贮存，易发生水解，释放出砷酸，其反应如下：

$$5PbHAsO_4 + H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + Pb_4(PbOH) \cdot (AsO_4)_3$$

溶于硝酸或碱溶液，遇碱或与硬水混合，则产生可溶性砷。200℃以下稳定，加热到280℃以上，则失水生成焦砷酸铅。易与氨等碱性溶液化合，释出可溶性砷。酸式砷酸铅的制备方法主要有两种。

① 湿法 一氧化铅与酸作用，用硝酸作催化剂。其生产流程见图3。

在搅拌下先将一氧化铅置于反应器中，随后加入相当于一氧化铅重量0.5%～0.8%的硝酸，然后慢慢加入砷酸，反应温度控制在40℃左右，其反应如下：

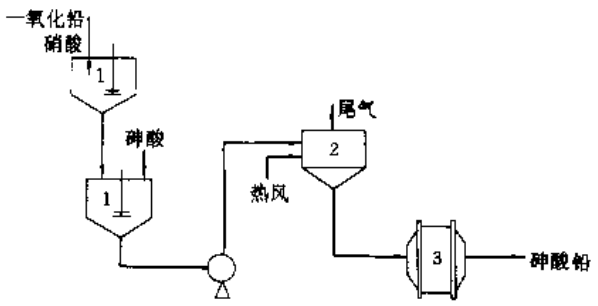


图 3　湿法生产砷酸铅流程
1—反应器；2—喷雾干燥器；3—球磨机

$$PbO+2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2+H_2O$$

$$Pb(NO_3)_2+H_3AsO_4 \longrightarrow PbHAsO_4+2HNO_3$$

总的反应式为：

$$2H_3AsO_4+2PbO \xrightarrow{HNO_3} 2PbHAsO_4+2H_2O$$

反应完毕，测定沉淀物中的五氧化二砷含量，达到 32.5%以上属合格产品。澄清液中砷含量应低于 0.2%。如有游离砷酸存在，可加适量的醋酸生成醋酸铅除去。溶液经喷雾干燥、粉碎得到成品。

② 干法　用一氧化铅与五氧化二砷混合后，在缓慢加热下反应，得成品。

工业品砷酸铅主要用作农药，用以防治果树的卷叶蛾、黎星毛虫、棉花的棉红铃虫等。

d. 焦砷酸银 [56926-56-8]　$Ag_4As_2O_7$，分子量 693.32。焦砷酸在中性溶液中与硝酸银反应生成焦砷酸银。

2.5.　硫化砷

2.5.1.　通　性

硫化砷的物理性质见表 2。

2.5.2.　硫化亚砷

硫化亚砷俗名三硫化二砷、六硫化四砷、砷红和倍半硫化物。不溶于水和酸，可溶于液氨，易溶于多种碱或碱金属硫化物中，得到二硫代亚砷酸盐，例如：硫化亚砷在硫化钠溶液中，生成二硫代亚砷酸钠 [19102-63-7] $NaAsS_2$。在多硫化物溶液中，硫化亚砷溶解后形成硫代砷酸根离子 AsS_4^{3-}。硫化亚砷在空气中燃烧可生成三氧化二砷和二氧化硫。易被硝酸氧化。采用三氧化二砷与单质硫加热反应制得。也可以将硫化氢通入+3 价砷化物的稀盐酸溶液中制取。此法可得到高纯度三硫化二砷[17]。本品可作为合成颜料和釉彩的原料，亦可用作普通分析试剂。

2.5.3.　五硫化二砷

五硫化二砷分子式通常用两种形式表示，即 As_2S_5 和 As_4S_{10}。在空气中 95℃以下稳定，温度升高可分解为硫化亚砷和单质硫。在沸水中水解，生成亚砷酸和单质硫。五硫化二砷与碱金属硫化反应生成硫砷酸盐衍生物。单质砷与硫在熔融状态下反应，生成五硫化二砷粗品，然后用氨提取，于提取物中加入盐酸，进行低温重结晶，迅速蒸出氯化氢，得结晶状五硫化二砷。文献 [18] 报道用亚砷酸酯与氯和硫化氢反应亦可制得五硫化二砷。本品用于制药、烟火和颜料工业。

表 2　硫化砷的物理性质

化合物名称和分子式	CAS 登录号	状　态 (25℃)	熔点 ℃	沸点 ℃	生成热 $\Delta H_{f,298}^{\ominus}$ kJ/mol	熵 $S_{298}^{\ominus}$ J/(mol·K)	折射率 n_D^{20}	密度 (25℃) g/cm³	参考文献
硫化亚砷 (雄黄) As_4S_6 As_2S_3	[12255-89-9]	黄色固体 或红色	320 300	707	−338	327	2.72	3.43	[15] [16]
二硫化二砷 (雄黄) As_4S_4 As_2S_2	[12279-90-2]	红色或橙色固体	307	565	−285				[16]
五硫化砷 As_4S_{10} As_2S_5	[1303-34-0]	黄色固体		升华					[15]

2.5.4. 一硫化砷

一硫化砷存在于天然的雄黄矿中。如将其加热到267℃时，可转变成黑色同素异形体，继续加热到550℃时，在气相下分子式为As_4S_4，温度升至800℃时开始分解，至1000℃时分子式转变为As_2S_2。与水不发生反应，在氯气中可燃烧，能被硝酸氧化。不溶于热的浓盐酸，但在温热的碱中发生分解；将其置于含硫化物热溶液中，生成硫化亚砷酸盐和单质砷。采用三硫化二砷与沸腾的碳酸钠反应，制得一硫化砷，亦可将三硫化二砷与碳酸氢钠的混合物在封管中加热制得。本品在焰火制造中得到应用，有时也用作皮革工业中的脱毛剂。

2.6. 砷化镓、铟、硅和锌的化合物

随着高科技的发展，制备微波元件、砷化镓激光器和记忆元件等，均需要高纯度的半导体材料。砷化镓等半导体材料被广泛应用于微电子技术和光电设备，并已取得了众所周知的成果。老的工艺系采用单质镓与砷直接化合后，再精制成砷化镓半导体材料。70年代后期，人们采用"金属有机化合物蒸汽沉积法(organometallic chemical vaper deposition，OMCVD法)"制备砷化镓等半导体材料获得成功。这种方法是应用有机镓、有机砷和有机磷等化合物所形成的配合物或化合物制备高纯度并具有良好导电性能的砷化镓、磷化镓、砷化铟、砷化锌等[19~21]。

(1) 砷化镓 砷化镓[106327-20-2] GaAs，分子量144.64。为立方晶系闪锌矿型结晶，呈暗灰色。硬度4.2，熔点1238℃，密度(20℃) 5.307g/cm³。市场上出售的砷化镓多为块状或薄片状，一般涂有碲涂层或硅涂层。砷化镓纯品的制备，通常采用单质镓与单质砷作用，其反应如下：

$$4Ga+As_4 \longrightarrow 4GaAs$$

砷化镓的制备如图4所示。先将装有纯金属镓的石英盘送入一端封闭的透明石英安瓿中，加入纯单质砷，在666.60×10^{-6}Pa下真空封口。砷的加入量为镓的1.1~1.2倍(摩尔)。为防止受潮湿，必须将盘内面喷砂大约

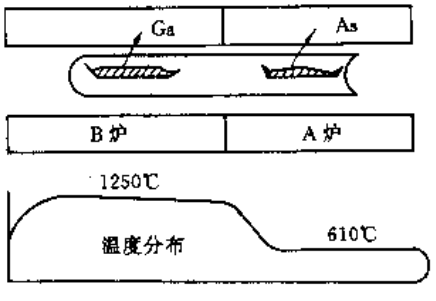


图4 砷化镓的制备

150~800次。将上述安瓿按图4所示装好，装有砷的A炉加热到610℃，此时砷的蒸气压为101.325kPa(1atm)，然后砷蒸气与加热到1250℃的镓进行反应，产生砷化镓。4~5h后，将安瓿每1h往A炉拉出5~20mm，则从盘的前端逐渐生长出单晶。

(2) 砷化铟 砷化铟分子式InAs，分子量189.74，密度(27℃) 5.67g/cm³，熔点943℃。本品属立方晶系闪锌矿型结晶。是电子迁移性大的化合物半导体的一种。应用于空穴元件和抗磁性元件等方面。砷化铟的制备方法与砷化镓的制备方法基本相似，其反应如下：

$$4In+As_4 \longrightarrow 4InAs$$

装有砷的安瓿加热到560℃，此时，砷的蒸气压为33.437kPa(0.33atm)。砷在蒸气状态下，与加热到955℃的金属铟反应，生成砷化铟。5~6h后将安瓿从装有砷的炉中取出。在盘的前端生成砷化铟单晶。

(3) 砷化硅 砷化硅分子式SiAs，分子量103.01，熔点1083℃。本品为单斜晶系带状结晶。结晶体中硅与砷的比为1∶1，与化学计算量的误差在1%以内。由于砷化硅的熔点高，通常不采用直接合成的方法，而用以碘为载体的蒸气输送法进行合成，其反应如下：

$$Si+As+\frac{7}{2}I_2 \longrightarrow SiI_4+AsI_3 \longrightarrow SiAs+\frac{7}{2}I_2$$

实验室制法：将10g高纯硅(如硅表面有氧化膜，则难以反应，使用前需用硝酸∶氢氟酸∶水=1∶1∶6的混合溶液进行腐蚀处理)、28g高纯砷和0.2g碘放入透明石英管中，硅和砷分别放在合适的反应位置上。在真空133.32×10^{-3}Pa下封口。反应时，使安瓿中装硅的部位温度控制在1000~1100℃，装砷的部位温度控制在450~500℃。硅和砷之间保持温度梯度。24h后，在反应炉温升至900℃，生长出长1cm的带状砷化硅单晶。在上述反应中，若用碲代替碘，尽管也能生成砷化硅单晶，但在单晶中却混入约5%碲。

(4) 二砷化三锌 二砷化三锌分子式Zn_3As_2，分子量345.98，熔点1015℃，密度5.62g/cm³。本品呈灰色结晶，属立方晶系。与水不反应，遇稀酸即分解产生砷化氢。应用纯锌与纯砷直接反应制备二砷化三锌，其反应如下：

$$6Zn+As_4 \longrightarrow 2Zn_3As_2$$

实验室制法：将纯锌放进瓷盘，装入石英管中。称取89.9g(1.2mol)的纯砷放入另一瓷盘，置入石英管中，与锌盘隔开一定距离。先通入氮气将空气排出，将盛锌的瓷盘加热到700℃后，再缓缓加热砷盘。在氮气氛下砷蒸气与锌反应。于是在盘的边缘或管壁上有二砷化三锌结晶生成。

（5）二砷化锌　二砷化锌分子式 $ZnAs_2$，分子量 215.22，熔点 771℃，密度 5.08g/cm³。呈黑色斜方晶系结晶。不溶于水及稀酸。可溶于氧化性强的酸。应用纯锌与纯砷反应制备，其反应如下：

$$2Zn+As_4 \longrightarrow 2ZnAs_2$$

2.7.　其他无机砷化合物

硫酸砷 [65496-42-6] $As_2(SO_4)_3$，分子量 438.02，在 100℃下由三氧化二砷反应而制得。二砷氧基硫酸 [65423-91-8] $(AsO)_2SO_4$，分子量 277.90，易水解，为吸湿性结晶化合物，由三氧化二砷在浓硫酸中分解而得到。乙酸砷 [5128-94-9] $As(C_2H_3O_2)_3$，分子量 252.07。熔点 82℃，沸点 165～170℃，易水解，生成 3 价砷化合物和乙酸的混合物。三硅氢基砷 [15110-34-6] $As(SiH_3)_3$，分子量 168.25，沸点 25℃（分解），本品为液体，能自燃，遇水分解。

3.　有机胂化合物

砷的有机化合物是指在化合物中至少含有一个 As—C 键的化合物。砷与碳非常容易化合形成各种类型的含 As—C 键的化合物[22~24]。主要有：烃基胂及其衍生物、烃基卤化胂、含 As--As 键的烃基化合物、季铵盐、含羟基和烃基的胂衍生物、胂酸及其衍生物、胂叶立德和胂络合物。图 5 表明以砷化氢为起始原料可合成多种类型砷的化合物。由于胂化合物在现代化学工业中得到越来越广泛的应用，促进了胂化合物的制备、结构、反应和应用等领域的深入研究，从而进一步推动了有机胂化学的发展。

3.1.　胂及其烃基衍生物

3.1.1.　烷基胂及其衍生物

AsH_3 中的 3 个氢原子可分别被有机基团取代，生成相应的 C—As 键化合物，称为胂。

（1）一烷基胂及其衍生物　应用金属锌盐酸溶液还原含有一个有机基团的胂化合物，是制备一烷基胂的较好的方法。一烷基胂化合物的物理性质见表 3。

（2）二烷基胂及其衍生物　二烷基胂可采用与一烷基胂类似的方法制备。首先，用金属置换出一烷基胂中的一个氢，将得到的胂化物再与卤代烷反应，即得相应的二烷基胂[30]。文献[31]报道用一卤化二胂与金属盐反应可制得相应的二烷基胂。二烷基胂化合物的物理性质见表 4。

（3）三烷基砷及其衍生物　三烷基胂比一、二烷基胂更具有实用价值，通式 R_3As。三氯化砷在乙醚溶液中与有机金属试剂反应，可得到高产率的三烃基胂[36]。如在反应过程中，能严格控制三氯化砷的用量，可望同时获得相应的一烷基胂和二烷基胂。在反应中所用金属有机试剂，可以是格利雅（Grignard）试剂、有机锂试剂和有机铝试剂。脂肪族三烷基胂的熔点大多数低于 25℃。依所含碳原子的多少，显示熔点的差异。这类化合物的毒性大，在空气中易分解。文献[37]报道了应用二甲氨基二甲基胂在乙醚溶液中与格利雅试剂反应，得到一系列三烷基胂。三烷基胂的物理性质见表 5。烯基烷基胂的物理性质见表 6。

三氟甲基胂 [420-42-8] $(CF_3)_3As$，分子量 281.94。

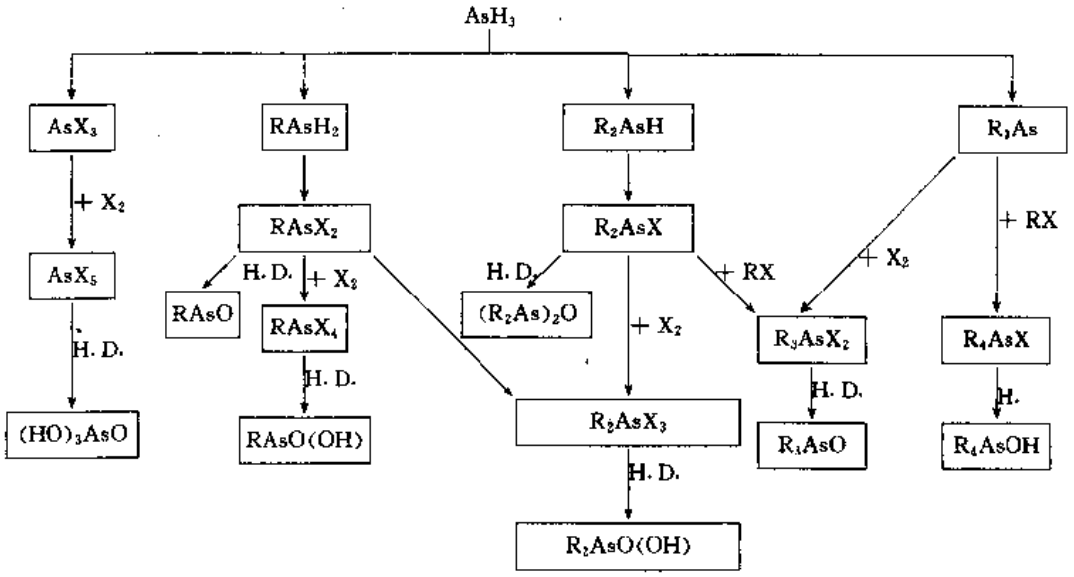


图 5　砷化物的合成

+RX—卤代烷加成；+X_2—卤素加成；H—水解；D—脱水；R—烷基、芳基和杂环

表3 一烷基胂化合物的物理性质

名称和分子式	CAS登录号	沸点 ℃	熔点 ℃	分子量	状态	参考文献
甲基二氢胂 CH_3AsH_2	[593-52-2]	2	−143	91.96	无色气体	[25]
乙基二氢胂 $CH_3CH_2AsH_2$	[82750-05-8]	36		105.99	无色液体	[26]
三氟甲基二氢胂 CF_3AsH_2	[420-42-8]	−12.5		145.94	无色气体	[27]
甲基胂氢化钾 $K(CH_3)AsH$				130.05		[25]
双(硫代氨基甲酰硫)甲基胂 $CH_3As[SC(S)NH_2]_2$			138 (分解)	274.28	固体	[28]
双(二甲基硫代氨基甲酰硫)甲基胂 $CH_3As[SC(S)N(CH_3)_2]_2$			144	330.39	固体	[28]
双(甲基苯基硫代氨基甲酰硫)甲基胂 $CH_3As[SC(S)N(CH_3)(C_6H_5)]_2$			191	454.53	固体	[28]
双(环戊基亚甲基硫代氨基甲酰硫)甲基胂 $CH_3As[SC(S)N(CH_2)_2CH_2]$			157	410.52	固体	[28]
双(吗啉代硫代氨基甲酰硫)甲基胂 $CH_3As[SC(S)NCH_2CH_2OCH_2CH_2]_2$			174	414.46	固体	[28]
双(胂硫酰)甲烷 $(S)AsCH_2As(S)$			122～124 (分解)	227.98	黄色固体	[29]
四乙酰基二氧胂基甲烷 $[CH_3C(O)O]_2AsCH_2As[OCOCH_3]_2$				400.03		[29]

表4 二烷基胂化合物的物理性质

名称和分子式	CAS登录号	沸点 ℃	熔点 ℃	分子量	折射率 n_D^{20}	状态	密度(℃) g/cm³	参考文献
二甲基胂 $(CH_3)_2AsH$	[593-57-7]	35.6		105.99		无色液体	1.213(20) 1.210(25)	[26]
二乙基胂 $(C_2H_5)_2AsH$	[3399-96-0]	105		134.04		无色液体	1.1338(23)	[32]
二(三氟甲基)胂 $(CF_3)_2AsH$	[371-74-4]	19		213.94		气体		[27]
二(三氟甲基)氰基胂 $(CF_3)_2AsCN$		89.5		238.95	1.359	无色液体		[33]
二(三氟甲基)硫氰化胂 $(CF_3)_2AsSCN$		116～118		271.02	1.445	无色液体		[33]
四甲基二氧胂烷 $(CH_3)_2AsOAs(CH_3)_2$		149～151	−25	225.96		无色液体	1.486(15)	[34]
四(三氟甲基)氧胂烷 $(CF_3)_2AsOAs(CF_3)_2$		100		441.86	1.354	液体		[27,33]
四甲基二硫胂烷 $(CH_3)_2AsSAs(CH_3)_2$		211	−40	242.03		油状液体		[35]

表 5　三烷基胂的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	沸点 ℃	熔点 ℃	分子量	状态	密度 g/cm³	折射率 n_D^{20}	表面张力 (20℃) mN/m	等长比容	参考文献
三甲基胂 $As(CH_3)_3$	[4964-14-1]	50～52	−87.2	120.02	无色液体	1.1330	1.4541	20.4	225.2	[38]
三乙基胂 $As(C_2H_5)_3$	[617-75-4]	140		162.10	无色液体	1.1520	1.4751	25.2	338.1	[39]
三丙基胂 $As(C_3H_7)_3$	[5852-57-3]			204.18	无色液体	1.0223	1.4736	26.2	451.8	[40]
三异丙基胂 $As(C_3H_7\text{-}i)_3$	[57538-64-4]			204.18	无色液体	1.0404	1.4847	26.3	444.2	[41]
三丁基胂 $As(C_4H_9\text{-}n)_3$	[5852-58-4]			246.26	无色液体	0.9854	1.4747	27.4	571.8	[42]
三异丁基胂 $As(C_4H_9\text{-}i)_3$				246.26	无色液体	0.9724	1.4667	24.9	565.7	[42]
三己基胂 $As(C_6H_{13})_3$	[5852-60-8]			330.42	无色液体	0.9465	1.4745	28.7	808.1	[43]
三辛基胂 $As(C_8H_{17})_3$	[4964-18-5]			414.58	无色液体	0.9254	1.4744	29.5	1044.2	[44]
二甲基 3-氯丙基砷 $(CH_3)_2AsCH_2CH_2CH_2Cl$	[26900-75-4]			182.52	无色液体					[45]

表 6　烯基烷基胂的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	沸点 ℃	分子量	状　态	密　度 g/cm³	折射率 n_D^{20}	参考文献
三乙烯基胂 $As(CH_2{=}CH)_3$	[13652-20-5]	129.8	156.05	稻草色液体			[46]
乙烯基二丁基胂 $C_2H_3As(C_4H_9)_2$	[13652-16-9]	52	216.19	无色液体			[47]
二甲基 2-氯乙烯基胂 $(CH_3)_2AsCH{=}CHCl$			166.48	液体	1.3923		[48]
双(2-氯乙烯基)丙基胂 $C_3H_7As(CH{=}CHCl)_2$			240.99	液体	1.4174	1.5522	[48]
双(2-氯乙烯基)异丙基砷 $i\text{-}C_3H_7As(CH{=}CHCl)_2$			240.99	液体	1.4168		[48]
双(2-氯乙烯基)丁基胂 $C_4H_9As(CH{=}CHCl)_2$			255.02	液体	1.3660	1.5488	[48]
双(氯乙烯-2)异戊基胂 $i\text{-}C_5H_{11}As(CH{=}CHCl)_2$			269.04	无色液体	1.2859	1.5390	[48]
双(氯乙烯-2)苯乙烯基胂 $C_6H_5CH{=}CHAs(CH{=}CHCl)_2$			301.04	液体		1.4183	[48]

蒸气压（−95℃）0.133Pa，为无色有毒气体。遇水、空气易分解。二甲基三氟甲基胂[421-31-8]$(CH_3)_2AsCF_3$，分子量173.99。沸点58℃，为无色有毒液体。溶于有机溶剂，遇碱分解。三全氟乙基胂[359-63-3]$As(C_2F_5)_3$，分子量431.98，沸点280℃。为无色剧毒液体，不溶于水，易溶于有机溶剂。

3.1.2. 芳基胂及其衍生物

（1）一苯基胂及其衍生物 一苯基胂[822-65-1]$C_6H_5AsH_2$，分子量153.99。沸点（9332.54Pa）93℃，折射率n_D^{25} 1.6082，密度1.349g/cm³。本品为清亮的无色液体，具有不愉快的气味，皮肤触及后产生水泡，且十分疼痛；对粘液膜具有很强的刺激性。易溶于乙醚、苯-石油醚、四氯化碳和三氯甲烷，微溶于醇，不溶于水。采用苯胂酸与锌-汞齐反应制得苯基胂[49]，其反应式：

$$C_6H_5AsO_3H_2+3Zn\text{-}Hg+6HCl \longrightarrow C_6H_5AsH_2+3H_2O+3ZnCl_2+3Hg$$

本品可作强还原剂和催化剂。其他一苯基胂及其衍生物的物理性质见表7。

苯基甲基甲氧基胂$C_6H_5(CH_3)AsOCH_3$，分子量198.09，折射率n_D^{20} 1.5628，密度1.2975g/cm³，蒸气压（95～96℃）2266.47Pa。为无色液体，易溶于有机溶剂。苯基烃基烷氧基胂化合物的物理性质见表8。

双戊酰基苯基胂$C_6H_5As[-C(=O)-C(CH_3)_3]_2$，分子量322.15。采用双三甲硅基苯基胂与戊酰氯反应制备[54]。

$$C_6H_5As[Si(CH_3)_3]_2+2C(CH_3)_3COCl \longrightarrow C_6H_5As[C(=O)C(CH_3)_3]_2+2ClSi(CH_3)_3$$

（2）二苯基胂及其衍生物 对称的胂在液氨中以碱金属裂解得到满意的结果。亦可采用二苯基胂钠盐与氯

表7 一苯基胂及其衍生物的物理性质

名称和分子式	CAS登录号	熔点℃	分子量	折射率（℃）	密度（℃）g/cm³	蒸气压（℃）Pa	状态和溶解性	参考文献
对氯苯基胂 p-$ClC_6H_4AsH_2$	[66165-82-0]	30.5		1.6143（25）	1.507（25）		固体，不溶于水，易溶于有机溶剂	[49]
二甲基苯基胂 $(CH_3)_2AsC_6H_5$	[696-26-4]		181.9			2133.2（84）	无色液体，遇氧分解，不溶于水，易溶于有机溶剂	[50]
对溴苯基三甲基胂 $BrC_6H_4As(CH_3)_2$	[4457-88-9]		260.99	1.6105（20）	1.6082（20）	2236.5（130）	液体，不溶于水，易溶于有机溶剂	[51]
邻溴苯基二甲胂 o-$BrC_6H_4As(CH_3)_2$	[4457-88-9]		260.99			106.7（85）	液体，易溶于有机溶剂，遇空气分解	[50]
双（氯乙烯-2）苯基胂 $C_6H_5As(CH=CHCl)_2$			275.01			666.6（170）	液体，不溶于水，易溶于有机溶剂	[48]
双（氯乙烯-2）对甲苯基砷 p-$CH_3C_6H_4As(CH=CHCl)_2$			289.03	1.5990（20）	1.3676（20）	399.97（165）	无色液体，溶于有机溶剂	[48]
双丙烯基对溴苯基胂 p-$BrC_6H_4As(CH_2CH=CH_2)_2$			313.07			8.0（105）	无色液体，易溶于有机溶剂	[51]
对溴苯基二丙基胂 p-$BrC_6H_4As(C_3H_7)_2$	[66694-47-1]		317.10			6.7（106）	液体，不溶于水，易溶于有机溶剂	[51]
四甲基邻二胂基苯 $(CH_3)_2AsC_6H_4As(CH_3)_2$	[13246-32-7]		286.06			1999.8（150）	稻草色液体，溶于有机溶剂	[50]
四甲基对二胂基苯 $(CH_3)_2AsC_6H_4As(CH_3)_2$	[98105-22-7]		286.06			133.3（146）	液体，溶于有机溶剂	[51]

表 8　苯基烃基烷氧基胂化合物的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	分子量	状态和溶解性	折射率 n_D^{20}	密　度 g/cm³	蒸气压 (℃),Pa	原子折射度	参考文献
苯基乙基甲氧基胂 $C_6H_5(C_2H_5)AsOCH_3$	[53979-39-6]	212.11	无色液体，易溶于有机溶剂			13332.2 (92～93)		[52]
苯基正丙基甲氧基胂 $C_6H_5(C_3H_7)AsOCH_3$		226.14	无色液体，易溶于有机溶剂			13332.2 (102～103)		[52]
苯基正丁基甲氧基胂 $C_6H_5(C_4H_9)AsOCH_3$		240.17	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5380	1.1747	1599.2 (117～118)	11.81	[52,53]
苯基乙基乙氧基胂 $C_6H_5(C_2H_5)AsOC_2H_5$	[34262-45-8]	226.14	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5430	1.1980	1599.9 (105～106)	11.93	[52,53]
苯基正丙基乙氧基胂 $C_6H_5(C_3H_7)AsOC_2H_5$	[125031-92-7]	240.17	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5360	1.1700	933.3 (101～103)	11.86	[52]
苯基甲基乙氧基胂 $C_6H_5(CH_3)AsOC_2H_5$	[56844-59-8]	212.11	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5559	1.2470	2666.4 (127～123)	11.75	[52,53]
苯基正丁基乙氧基胂 $C_6H_5(C_4H_9)AsOC_2H_5$		254.19	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5318	1.1454	1599.9 (127～128)		[52]
苯基甲基正丙氧基胂 $C_6H_5(CH_3)AsOC_3H_7$	[64433-22-9]	226.14	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5403	1.1987	2399.8 (114～115)	11.70	[52,53]
苯基正丁基正丙氧基胂 $C_6H_5(C_4H_9)AsOC_3H_7$		268.22	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5220	1.1158	1333.2 (139)	11.93	[52,53]
苯基正丙基正丙氧基胂 $C_6H_5(C_3H_7)AsOC_3H_7$		254.19	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5280	1.1397	1333.2 (126.5)		[52]
苯基乙基正丙氧基胂 $C_6H_5(C_2H_5)AsOC_3H_7$	[38948-53-7]	240.17	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5346	1.1692	1333.2 (110)		[52]
苯基甲基正丁氧基胂 $C_6H_5(CH_3)AsOC_4H_9$	[13911-64-3]	240.17	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5338	1.1675	2399.8 (122～123)	11.78	[52,53]
苯基乙基正丁氧基胂 $C_6H_5(C_2H_5)AsOC_4H_9$	[38948-54-8]	254.19	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5295	1.1448	1333.2 (122～123)	11.77	[52,53]
苯基正丙基正丁氧基胂 $C_6H_5(C_3H_7)AsOC_4H_9$		268.22	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5265	1.1253	533.3 (120～121)	11.90	[52,53]
苯基正丁基正丁氧基胂 $C_6H_5(C_4H_9)AsOC_4H_9$		282.25	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5198	1.1038	2133.2 (154～155)		[52]
二丁氧基苯基胂 $(C_4H_9O)_2AsC_6H_5$	[56818-59-8]	298.25	无色液体，易溶于有机溶剂	1.5102	1.424		10.46	[53]

代脂肪酸反应得到 $(C_6H_5)_2As(CH_2)_nCOOH$ 类型的胂化物[55]。二苯氰胂 [23525-22-6] $(C_6H_5)_2AsCN$，分子量 255.03。纯品为无色晶体。具有大蒜味。属剧毒物质。对人体的最低刺激浓度为 0.00001mg/L；不可耐浓度为 0.00025mg/L。可作为战剂使用。二苯基胂及其衍生物的物理性质见表 9。

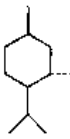
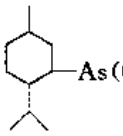
右旋二苯基新薄胂  $As(C_6H_5)_2$，分子量 367.20。熔点 146～148℃，$[\alpha]_D+69.6°$ ($c=0.4$, CH_2Cl_2)，为白色针状晶体，是一种光学活性的天然化合物，可采用有旋光性的（－）-薄基氯与二苯基胂盐反应

表9 二苯基胂及其衍生物的物理性质

名称和分子式	CAS登录号	熔点 ℃	分子量	状态和溶解性	折射率 n_D^{20}	密度 g/cm³	蒸气压 (℃),Pa	参考文献
甲基二苯胂 $(C_6H_5)_2AsCH_3$	[945-48-2]		244.16	无色液体，不溶于水易溶于有机溶剂			1333.2 (168～172)	[29]
乙基二苯胂 $(C_6H_5)_2AsC_2H_5$	[715-94-6]		258.18	无色液体，不溶于水，易溶于有机溶剂			1333.2 (162～165)	[29]
丙基二苯胂 $(C_6H_5)_2AsC_3H_7$	[38563-44-9]		272.21	液体，不溶于水，易溶有机溶剂			1599.9 (178～181)	[29]
1,1-二苯基-3,3-二碘二胂基甲烷 $(C_6H_5)_2AsCH_2AsI_2$		172	571.88	固体，微溶于有机溶剂				[29]
2-氯乙烯二苯胂 $(C_6H_5)_2AsCH{=}CHCl$			290.62	液体，不溶于水，易溶于有机溶剂	1.6280	1.3394	399.97 (176～178)	[56]
双(邻羧基苯基)胂 $(HOCC_6H_4)_2AsH$（O）		180～182	318.15	白色固体				[56]
二苯基羧基甲基硫胂 $(C_6H_5)_2AsSCH_2COOH$		94	320.23	晶体				[57]

制备[58]。左旋二苯基新薄胂  $As(C_6H_5)_2$，分子量367.20，沸点（13.33Pa）152～158℃，熔点52～53℃，$[\alpha]_D$ −79.6°（c −1.47，CH_2Cl_2）。

（3）三苯基胂及其衍生物 三苯基胂可以作为制备一苯基胂和二苯基胂的基本原料。通常采用有机金属化合物（格利雅试剂、有机锂化合物、有机铝化合物）在溶剂中与三卤化砷反应制得三芳基胂。碱金属的二胂化合物与卤代烃反应是制备不对称三烃基胂的好方法[59]。

三苯基胂 [1153-05-5] $(C_6H_5)_3As$，分子量306.07。于二氧化碳中测得沸点在360℃以上；减压沸点（1333.22Pa）200℃，熔点60.5℃。本品为白色晶体。易溶于乙醚和苯，微溶于乙醇（可用乙醇重结晶提纯），不溶于水。格利雅试剂（或锂试剂、铝试剂）在乙醚溶液中与三氯化砷反应，可得高产率（87.9%）三苯基胂[60,61]。工业上正是采用此种方法大规模生产三苯基胂。

$$3C_6H_5Br+Mg \xrightarrow{Et_2O} 3C_6H_5MgBr$$

$$3C_6H_5MgBr+AsCl_3 \xrightarrow{Et_2O} (C_6H_5)_3As+3MgBrCl$$

三苯基胂是三芳基胂系列化合物中极其重要的化合物；是制备胂叶立德试剂的主要原料和络合催化剂的配体；亦可用作烯烃聚合的催化剂。

对氯代三苯基胂 [31734-75-5] (p-$FC_6H_4)_3As$，分子量360.04，熔点74℃。无色晶体，对光敏感。易溶于乙醚、苯及石油醚，微溶于醇，不溶于水。具有催泪性。可用作重金属的络合剂[62]。

对氯代三苯基胂 [17314-57-7] (p-$ClC_6H_4)_3As$，分子量409.39。熔点105.4℃。本品为晶体。对光敏感。易溶于乙醚、四氢呋喃、二氧六环、苯及石油醚，微溶于醇，不溶于水。作为重金属的络合剂，可从炼油废液中络合提取重金属[68]。

聚苯乙烯二苯基胂，俗名聚苯乙烯胂球体 PS-C_6H_4—$As(C_6H_5)_2$，为白色或黄色球珠体，不溶于水、甲醇、二氯甲烷、二氧六环和四氢呋喃。是一种较好的高分子功能试剂，用于固相合成，以制备小分子化合物。溴代聚苯乙烯球体与二苯基胂锂在苯中反应，制取聚苯乙烯二苯基胂[63]。

$$PS—C_6H_4—Br+LiAs(C_6H_5)_2 \xrightarrow{C_6H_6} PS—C_6H_4—As(C_6H_5)_2+LiBr$$

三(2,4,6-三溴苯基)胂[64] $(Br_3C_6H_2)_3As$，分子量1016.40。本品为晶体，易溶于有机溶剂。

3.1.3. 三烃基胂配合物

在配位化学中，第三胂广泛作为配体。三苯基胂、三甲基胂、二甲基一苯基胂 [696-26-4] 和甲基二苯基胂 [945-48-2] 可形成单卤配体。这种配合物与重金属（铑、铂、钯）形成共催化剂，应用于化学工业中使烯烃氢化或加氢加酰化、异戊二烯齐聚、α-烯烃羰基化以及异戊二烯与醇作用生成酯[65～69]。三烃基胂与类金属化合物亦可形成系列配合物，它们的物理性质见表10。

表 10　三烃基胂配合物的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	沸点 ℃	熔点 ℃	分子量	特　性	蒸气压 (℃),Pa	参考文献
甲基氢化硼砷 $CH_3AsH_2 \cdot BH_3$	[2079-99-4]		−80 (分解)	105.81	固体,遇潮易分解		[70]
二甲基氢化硼胂 $(CH_3)_2AsH \cdot BH_3$	[94500-06-8]	85.5	−21.5	119.83	液体,遇空气分解,易溶于有机溶剂		[71]
三甲基氢化硼胂 $(CH_3)_3As \cdot BH_3$			74.5	133.86	晶体,易溶于有机溶剂		[72]
碘化氢硅基三甲基胂 $(CH_3)_3As \cdot SiH_3I$	[696-26-4]	154	8.1～9.6	278.04	液体,易溶于有机溶剂	13998.8 (0)	[38]
甲氧基丁基苯基氯化铜胂 $C_6H_5(C_4H_9)As \cdot OCH_3 \cdot CuCl$			40～41	339.16	固体		[52]
甲基甲氧基苯基氯化铜胂 $C_6H_5(CH_3)As(OCH_3) \cdot CuCl$			70～72	297.08	固体		[52]
二甲基苯基碘甲基胂 $C_6H_5As(CH_3)_2 \cdot CH_3I$			244.5	324.03	固体		[50]

3.1.4.　杂环基胂

本节着重介绍吡啶和喹啉基胂的物理性质，其他杂环基胂有机化合物可参考文献[73]，表 11 列出了杂环基胂的物理性质。

3.1.5.　环 状 胂

1971 年 A. J. Asho 报道了类似吡啶的砷碳化合物[75]，最初被命名为胂苯[289-31-6]，后认为称 arsenin 更合适，结构式(1)。胂苯问世后，人们对其合成方法、化学性质、化学反应及其取代物进行了研究。文献[76,77]报道了 4-取代胂苯的一系列化合物的合成和 2-(或 3-)取代胂苯，并研究了它的立体结构。其他环状胂化合物亦相继出现，如：胂环已烷[4431-16-7](2)，分子量 146.03；胂环丙烷[96446-22-9](3)，分子量 132.01；胂环丙烯[131704-37-5](4)，分子量 129.99；胂环戊二烯[287-77-4](5)，分子量 127.97；胂环丁烷[63834-97-9](6)，分子量 117.99；胂环丁二烯[123416-66-0](7)，分子量 114.96。V. Tumas 等人[78]应用环丁烯钛与二氯化苯胂在烃类溶剂中反应，制得四元环取代苯基胂环丁烯(8)，分子量 269.17。经 X 射线衍射分析确证了其结构，性质不稳定，遇热、光易分解。环状联苯胂衍生物也已有报道，

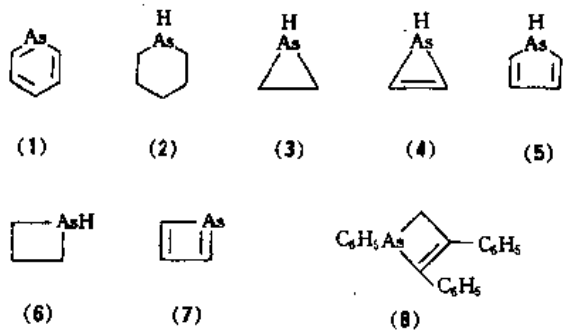
表 11　杂环基胂物理性质

名称和分子式	熔点 ℃	分子量	状态和溶解性	蒸气压 (℃),Pa	参考文献
三(间吡啶基)胂 $(C_5H_4N)_3As$	85	309.01	无色晶体,易溶于有机溶剂		[74]
二甲基间吡啶胂 $C_5H_4NAs(CH_3)_2$		183.08	液体,易溶于有机溶剂	1866.5 (90～91)	[51]
2-(二丙基胂基苯基)-6-甲氧基喹啉 $(C_3H_7)_2AsC_6H_4(C_9H_5N)OCH_3$		379.20	晶体		[51]
2-(二丙基胂基苯基)喹啉 $(C_3H_7)_2AsC_6H_4C_9H_6N$	84～85	365.11	液体,易溶于有机溶剂	10.7 (218～219)	[51]
3-喹啉基二甲基胂 $C_9H_6NAs(CH_3)_2$		233.20	液体,易溶于有机溶剂	66.7 (124～127)	[51]
2-(二丙基胂基苯基)-8-甲基喹啉 $(C_3H_7)_2AsC_6H_4(C_9H_5N)CH_3$	84～85	379.20	晶体		[51]

表 12 环状苯基二氧胂衍生物物理性质[79]

名称和分子式	熔点 ℃	分子量	状态和溶解性	折射率 n_D^{20}	密度 (20℃) g/cm³	蒸气压 (℃),Pa
环邻苯二氧苯基胂 $C_6H_5AsOC_6H_4O$	85～87	260.11	晶体,易溶于有机溶剂			266.6 (155)
环丙基二氧苯基胂 $C_6H_5AsOCH(CH_3)CH_2O$		226.10	无色液体,遇水分解,易溶有机溶剂	1.5540	1.3584	1466.5 (156～159)
环乙基二氧对甲苯基胂 $CH_3C_6H_4AsO(CH_2)_2O$	134～135	226.10	无色固体,遇水分解,易溶于有机溶剂			1199.9 (137～139)
环氧二乙基二氧苯基胂 $C_6H_5AsO(CH_2)_2O(CH_2)_2O$		256.12	无色液体,易溶于有机溶剂	1.5841	1.4591	266.6 (155)
环三亚甲基二氧苯基胂 $C_6H_5AsO(CH_2)_3O$		226.10	无色液体,遇水分解,易溶于有机溶剂	1.5980	1.4618	1333.2 (133～136)
环亚乙基二氧苯基胂 $C_6H_5AsO(CH_2)_2O$		212.07	无色液体,易溶于有机溶剂	1.6106	1.5365	1199.9 (121～122)

如:环状联苯基(二甲基硫代氨基甲酰硫)胂 $C_6H_4C_6H_4AsSC(S)N(NH_3)_2$,分子量 347.33,熔点 142℃,为固体结晶,易溶于有机溶剂。环状苯基二氧基胂衍生物亦已合成,其物理性质见表 12。



(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)

3.2. 卤化胂

制备一卤化胂(R_2AsX)和二卤化胂($RAsX_2$)的方法有:①在盐酸(或氢溴酸)溶液中加入少量的碘化钾,以二氧化硫还原相应的胂(或砷)酸,制得卤化胂(R_2AsX 和 $RAsX_2$)。反应中实际上的还原剂应为碘离子,二氧化硫将碘离子还原为碘。②用三氯化磷还原胂(或胂)酸,制备卤化胂。

3.2.1. 一烃基二卤化胂

甲基二氯化胂[593-89-5] CH_3AsCl_2,分子量 160.86。沸点 133～136℃,熔点 −59℃,密度(20℃) 1.838g/cm³,为无色液体,易溶于水。在碱性溶液中易水解。具有强烈的刺激粘膜作用和糜烂作用。人体的不可耐浓度 0.025mg/L。

乙基二氯化胂[598-14-1] $C_2H_5AsCl_2$,分子量 174.87。为无色液体,置于日光下则呈黄色。毒性大,对肺部伤害严重。其他一烷基二氯化胂的物理性质见表 13。

苯基二氯化胂[696-28-6] $C_6H_5AsCl_2$,分子量 222.93,沸点(799.93Pa)116℃;折射率 n_D^{14} 1.6292,密度(13℃)1.6410g/cm³。纯品为无色具有强烈刺激性的油状液体(久放变为黄色)。剧毒!利用三苯胂与三氯化砷在乙醚溶液中反应,可生产苯基二氯化胂[80],且具有产率高的特点。其他取代苯基二氯化胂的物理性质见表 14。

乙炔在三氯化铝(或二氯化汞)催化下与三氯化砷反应生成 2-氯乙烯二氯化胂[541-54-3]、双氯乙烯基 2-氯化胂[40334-69-8]以及三氯乙烯-2 胂,这些化合物均为糜烂性毒剂,其中 2-氯乙烯二氯化胂毒性最大。中国称其为二氯化 β-氯乙烯胂,又称路易斯气(Lewisite);美国代号为 M-1;英国代号为 τ。纯品为无色液体。工业品呈浅黄色,如有少量三氯化胂存在则变成紫色。对人体的最低刺激浓度为 0.0008mg/L;起泡浓度为 0.334mg/L;10min 致死浓度为 0.120mg/L。曾被一些国家作为战剂使用。

苯乙烯基二氯化胂 $C_6H_5CH{=}CHAsCl_2$,分子量 248.97。本品为液体,蒸气压(108～110℃)666.61Pa,易

表 13　一烷基二氯化胂的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	沸点 ℃	分子量	特　性	折射率 n_D^{20}	密度 (20℃) g/cm³	蒸气压 (℃),Pa	参考文献
丙基二氯化胂 $C_3H_7AsCl_2$	[926-53-4]		188.91	液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.5350	1.5123	6132.8 (90～93)	[48]
异丙基二氯化胂 $(CH_3)_2CHAsCl_2$	[4262-41-3]		188.91	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.5289	1.5722	1599.9 (64～66)	[48]
丁基二氯化胂 $C_4H_9AsCl_2$	[692-23-9]		202.94	液体，易溶于有机溶剂	1.5238		666.6 (58～60)	[48]
异戊基二氯化胂 $C_5H_{11}AsCl_2$	[692-95-5]		216.97	液体，易溶于有机溶剂	1.5170	1.3863	1066.6 (91～92)	[48]
一氯丙基二氯化胂 $CH_2ClCH_2CH_2AsCl_2$			223.36	液体，遇水分解，易溶于有机溶剂				[45]
三氟甲基二氯化胂 CF_3AsCl_2	[421-32-9]	71	214.84	液体，遇水分解，易溶于有机溶剂，剧毒	1.4310		5332.9 (0)	[27,33]

表 14　取代苯基二氯化胂的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	熔点 ℃	分子量	特　性	蒸气压 (℃),Pa	参考文献
邻溴苯基二氯化胂 $BrC_6H_4AsCl_2$	[57170-65-7]	62～64	301.84	黄色晶体，易溶于有机溶剂	666.6 (110)	[50]
对溴苯基二氯化胂 $BrC_6H_4AsCl_2$	[73013-32-8]		301.84	液体，易溶于有机溶剂	399.97 (90～91)	[51]
对硝基苯基二氯化胂 $NO_2C_6H_4AsCl_2$	[51956-43-5]		267.93	易溶于有机溶剂		[81]
对甲苯基二氯化胂 $CH_3C_6H_4AsCl_2$	[698-64-6]	42～43	236.96	晶体，易溶于有机溶剂		[48]

表 15　一烃基二溴(或碘)化胂的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	沸点 ℃	熔点 ℃	分子量	特　性	折射率 n_D^{20}	蒸气压 (℃),Pa	参考文献
三氟甲基二溴化胂 CF_3AsBr_2	[421-30-7]	118		303.75	液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.528		[27]
四溴二胂基甲烷 $Br_2AsCH_2AsBr_2$	[28483-82-1]		87.5	483.51	固体，易溶于有机溶剂			[27]
苯基二碘化胂 $C_6H_5AsI_2$	[6380-34-3]			405.84	液体，遇水分解，易溶于有机溶剂		133.3 (144)	[82]
三氟甲基二碘化胂 CF_3AsI_2	[353-91-3]	183		397.74	液体，遇水分解，易溶于有机溶剂		13332.2 (100)	[27,34]
四碘二胂基乙烷 $I_2AsC_2H_4AsI_2$	[28483-70-2]		136	685.51	晶体，易溶于有机溶剂			[83]

溶于有机溶剂。一烃基二溴（或碘）化胂的物理性质见表15。

3.2.2. 二烃基一卤化胂

文献[84]报道，利用格利雅试剂在乙醚溶液中与五氧化二砷反应，然后再用浓盐酸或氢溴酸处理，可制备出一系列二烃基一卤化胂。

二苯基氟化胂 [322-22-5] $(C_6H_5)_2AsF$，分子量248.02。本品采用氯化二苯基胂与氟化银进行金属化反应制备。二（三氟甲基）氟化胂 [359-54-6] $(CF_3)_2AsF$，分子量231.93。沸点25℃，蒸气压（−65.2℃）399.97Pa。本品为液体，易溶于有机溶剂。

二苯基氯化胂 [712-48-1] $(C_6H_5)_2AsCl$，分子量264.58。沸点333℃，熔点37.8～8.3℃，密度1.583g/cm³。已用作战剂，德国称之为克拉克，美国称DA。刺激人体的鼻、喉部浓度为0.0005mg/L；1min不可耐浓度为0.0012mg/L；10min致死浓度为0.5mg/L。纯品为无色晶体，工业品呈黄色，具有大蒜气味，侵入人体后会出现打喷嚏。常温稳定，高温易引起爆炸分解。

N，*N*-二苯基氯化胂 $HN\cdot(C_6H_5)_2AsCl$，分子量279.54。俗名亚当氏剂，美国代号DM。是喷嚏性毒剂，对人体最低刺激浓度0.0005mg/L。纯品为黄色晶体，不溶于水，与浓硫酸作用呈深樱桃红色。

二甲基氯化胂 [557-89-1] $(CH_3)_2AsCl$，分子量140.44。沸点106.5℃，熔点＜−45℃，纯品为无色液体，能自燃，不溶于水，易溶于有机醚、醇溶剂中。

二（三氟甲基）氯化胂 [359-53-5] $(CF_3)_2AsCl$，分子量248.39。沸点46℃，折射率 n_D^{19} 1.351，蒸气压（−65℃）133.32Pa。本品为液体，易溶于有机溶剂。

二苯基溴化胂 [3095-87-2] $(C_6H_5)_2AsBr$，分子量308.92。熔点55～56℃。纯品为无色或浅黄色固体。易挥发，毒性大，强烈刺激眼睛和皮肤，可作催泪剂用。易溶于乙醚、醇、热苯和石油醚。其他二烃基一溴（或碘）化胂的物理性质见表16。

3.2.3. 卤化胂（V）

目前，已报道的有 $RAsX_4$、R_2AsX_3、R_3AsX_2 和 R_4AsX 4种类型有机卤化胂。$RAsX_4$ 类型的卤化胂不稳定，长期存放后会缓慢分解，在潮湿空气中易水解。相对而言三卤化二烃基胂（R_2AsX_3）比四卤化一烃基胂（$RAsX_4$）稳定，但遇热亦易分解：

$$R_2AsX_3 \xrightarrow{\triangle} RAsX_2+RX$$

以上4种类型卤化胂中，二卤化三烃基胂最稳定，但在较高温度下加热也会分解：

$$R_3AsX_2 \xrightarrow{\triangle} R_2AsX+X$$

文献[85]报道，三（三甲硅基亚甲基）胂与三氯化砷反应，可制得结晶体的三（三甲基硅基亚甲基）二氯化胂 $[(Me_3SiCH_2)_3AsCl_2]$，本品是一种很好的合成试剂，用于硅-砷化合物的合成。

二苯基三氟化胂 [2357-18-8] $(C_6H_5)_2AsF_3$，分子量286.02。其结构经测定为细长歪曲三锥体[86]。

苯基四氟化胂 [650-44-2] $C_6H_5AsF_4$，分子量228.02。蒸气压（52～53℃）266.65Pa。本品为无色液体，易溶于有机溶剂。

三（三氟甲基）二氟化胂 $(CF_3)_3AsF_2$，分子量319.94。沸点57～58℃，为无色液体，易溶于有机溶剂。烃基卤化胂（V）的物理性质见表17。

3.2.4. 烃氧（氮）氯化胂

乙氧基二氯化胂 [4431-22-5] $(CH_3CH_2O)AsCl_2$，分子量190.89。折射率 n_D^{20} 1.5139，密度（20℃）1.6762g/cm³，蒸气压（58～59℃）5999.49Pa，本品为无色液体，

表16 二烃基一溴（或碘）化胂的物理性质

名称和分子式	CAS登录号	沸点 ℃	分子量	状态和溶解性	折射率 n_D^{20}	蒸气压（℃），Pa	参考文献
二甲基溴化胂 $(CH_3)_2AsBr$	[676-71-1]	130	184.90	黄色油状液体，易溶于有机溶剂			[10]
二（三氟甲基）溴化胂 $(CF_3)_2AsBr$	[359-52-4]			液体，易溶于有机溶剂	1.398		[27]
二甲基碘化胂 $(CH_3)_2AsI$	[676-75-5]	154～115	231.89	液体，易溶于有机溶剂			[51]
二（三氟甲基）碘化胂 $(CF_3)_2AsI$	[359-55-7]		339.84	液体，易溶于有机溶剂		0.133（−64）	[33]

表 17　烃基卤化胂（Ⅴ）的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	沸点 ℃	熔　点 ℃	分子量	特　性	折射率 n_D^{10}	参考文献
二甲基三氯化胂 $(CH_3)_2AsCl_3$	[558-31-6]		50(分解)	211.35	晶体，遇水分解，易溶于乙醚、二硫化碳		[10]
苯基四氯化胂 $C_6H_5AsCl_4$	[29181-03-1]		45	293.84	紫色固体，遇水分解		[26]
三(三氟甲基)二氯化胂 $(CF_3)_3AsCl_2$		98.5		352.86	液体，易溶于有机溶剂	1.386	[27]
三甲基二溴化胂 $(CH_3)_3AsBr_2$			94	279.85	固体，遇水分解，易溶于有机溶剂		[26,87]
二乙基苯基2-溴甲基溴化胂 $BrAs(C_2H_5)_2(C_6H_5)CH_2Br$			106	398.03	固体		[83]
三甲基二碘化胂 $(CH_3)_3AsI_2$	[17756-08-0]			373.84	固体，微溶于有机溶剂		[87]
四甲基碘化胂 $(CH_3)_4AsI$	[5814-20-0]		333～336	261.96	固体，易溶于水、醇，不溶于醚		[26]
二甲基二乙基碘化胂 $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsI$			305 (分解)	290.01	晶体		[87]
二丁基丁氧基苯基碘化胂 $C_6H_5(C_4H_9)_2AsI(OC_4H_9)$			135～136	466.27	固体		[52]
甲基丁基丁氧基苯基碘化胂 $(C_6H_5)(C_4H_9)(CH_3)AsI\cdot(OC_4H_9)$			139～141	424.19	固体		[52]
苯基二丁基丁氧基碘化胂 $(C_6H_5)(C_4H_9)_2AsI(OC_4H_9)$			135～136	466.27	固体		[52]
甲氧基二丙基苯基碘化胂 $C_6H_5(C_3H_7)_2AsI(OCH_3)$			162～163	396.14	固体		[52]
二乙基乙氧基苯基碘化胂 $C_6H_5(C_2H_5)_2AsI(OC_2H_5)$			111～113	382.11	固体		[52]
甲基甲氧基乙基苯基碘化胂 $(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)AsI\cdot(OCH_3)$			112～114	354.06	固体		[52]
二甲基甲氧基苯基碘化胂 $C_6H_5(CH_3)_2AsI(OCH_3)$			108～109	340.3	固体，微溶于有机溶剂		[52]

遇水易分解，易溶于有机溶剂。

二乙氨基二氯化胂[1636-17-5] $N(C_2H_5)_2AsCl_2$，分子量 217.96。折射率 n_D^{20} 1.5335，密度（20℃）1.4727g/cm³，蒸气压（83～84℃）1733.19Pa，本品为液体，遇水和空气则分解，易溶于有机溶剂。其他烃氧（氮）氯化胂的物理性质见表 18。

3.3.　As — As 键化合物

As—As 键化合物主要包括两种类型连接的胂化合物：偶胂化合物 $(RAs)_n$ 和二胂化合物 $(R_2As)_2$。偶胂化合物通常采用次磷酸、连二亚硫酸钠（$Na_2S_2O_4$）、氯化亚锡还原砷酸制备，也可以用 Na-Hg 齐作还原剂。电解还原的方法可用来制备少量的偶胂化合物。用磷酸或次磷酸还原砷酸制备二胂化合物。芳香族二胂化合物的制备系采用二芳基碘化胂与汞齐进行还原反应。

偶胂和二胂都是不稳定的化合物，在空气中非常易氧化。芳香族偶胂化合物曾经普遍用作治疗梅毒病的药物。

3.3.1.　烷基二胂衍生物

四甲基二胂 [471-35-2] $(CH_3)_2AsAs(CH_3)_2$，分子量 209.96。沸点 170℃，熔点－6℃，密度（25℃）1.15

表18 烃氧(氮)氯化胂的物理性质

名称和分子式	CAS登录号	熔点 ℃	分子量	特 性	折射率 n_D^{20}	密度 (20℃) g/cm³	蒸气压 (℃),Pa	参考文献
二丙氧基氯化胂 $(C_3H_7O)_2AsCl$	[50880-08-5]		228.55	液体,易溶于有机溶剂	1.4683	1.2447	1333.2 (73~75)	[88]
丙氧基丁氧基氯化胂 $(C_3H_7O)(C_4H_9O)AsCl$			242.57	液体,易溶于有机溶剂	1.4630	1.2280	1866.5 (96.5)	[88]
二丁氧基氯化胂 $(C_4H_9O)_2AsCl$	[3141-08-0]		256.60	无色液体;遇水分解,易溶于有机溶剂	1.4680	1.2216	399.97 (93)	[88,89]
环四甲基亚乙基二氧氯化胂 $OC(CH_3)_2C(CH_3)_2OAsCl$		121	214.43	晶体,遇水分解,易溶于有机溶剂		1.6560		[90]
二甲氨基二氯化胂 $(CH_3)_2NAsCl_2$	[31012-32-5]		189.90	液体,遇水分解,易溶于有机溶剂	1.5532	1.6560	3333.1 (73~75)	[91]
二(二甲氨基)氯化胂 $[(CH_3)_2N]_2AsCl$			198.52	液体,遇空气分解,易溶于有机溶剂	1.5255	1.3460	1733.2 (72~73)	[91]
二(二乙氨基)氯化胂 $[(C_2H_5)_2N]_2AsCl$	[1734-99-2]		254.63	液体,遇水、空气分解,易溶于有机溶剂	1.5098	1.2225	2266.5 (118~120)	[89,91]

g/cm³。本品为无色油状液体,在空气中自燃。微溶于水,易溶于醇和醚。

四乙基二胂[612-08-8] $(C_2H_5)_2AsAs(C_2H_5)_2$,分子量266.07。沸点185.90℃,折射率 n_D^{25} 1.4709,密度1.2g/cm³。为无色液体,暴露在空气中自燃,不溶于水,易溶于醇和醚。

偶胂乙酸 $HOOCCH_2As{=}AsCH_2COOH$,分子量267.90。为黄色细针状晶体,加热至200℃以上分解,260℃以下不熔化,易溶于水,微溶于醇,不溶于苯、乙醚、己烷及石油醚。可用作治疗性病的药物。采用亚砷酸钠盐与次磷酸还原反应制备。

据文献[93]报道,用叔丁基二氯化胂与二叔丁基二钾胂反应,制得三元砷环的化合物:

$$(CH_3)_3CAsCl_2+2K(CH_3)_3CAsC(CH_3)_3K \xrightarrow{-78℃}$$

$$(CH_3)_3C-As\!-\!As-C(CH_3)_3 + 2KC(CH_3)_3 + 2KCl$$

$$\qquad\qquad\quad \diagdown\ \diagup$$

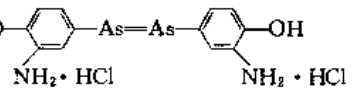
$$\qquad\qquad\quad As-C(CH_3)_3$$

其他烷基二胂衍生物的物理性质见表19。

表19 烷基二胂衍生物的物理性质

名称和分子式	沸 点 ℃	熔 点 ℃	分子量	特 性	参考文献
二氢二胂 $HAs{=}AsH$		分解	151.84	棕色非晶体,不溶水,遇热、酸分解	[25]
环亚甲基二胂 $As{=}As{-}CH_2$ (环)			163.85	黄色固体	[29]
1,2-二甲基二硫代二胂 $CH_3As(S)As(S)CH_3$	250~260 分解	93	244.02	黄色固体	[94]
二乙基二硫代二胂 $C_2H_5As(S){=}SAsC_2H_5$	300	18	272.08	黄色液体,易溶于有机溶剂	[94]
甲基乙基二硫代二胂 $CH_3As(S){=}As(S)C_2H_5$		42	258.05	黄色固体	[94]
三(1-三乙烯)二氯铂二胂 $(C_2H_3)_3As{=}AsPtCl_2$		90	496.96	固体	[35]

3.3.2. 芳基二胂衍生物

3,3′-二氨基-4,4′-二羟基偶胂苯盐酸盐[139-93-5]，俗名胂凡纳明（arsphenamine）、酒尔佛散（salvarsan）、606。结构式 ，分子量439.00。熔点 185～190℃（分解）。本品呈灰色粉末，易溶于水，微溶于甲醇和乙醇，不溶于乙醚，是治疗梅毒病的特效药物。

二苯基二胂[4519-32-8] $C_6H_5As{=}AsC_6H_5$，分子量304.03。熔点 212℃。本品为白色细针状晶体，不溶于水，易溶于有机溶剂。

3.4. 季鉮盐

目前，文献报道的季鉮盐主要有两种类型：R_4AsX 和 $R_3AsR'X$。前者本身不稳定，应用方面受到限制，研究较少。由于 Wittig 试剂的出现及胂叶立德化学的深入研究，对 $R_3AsR'X$ 类型季鉮盐的发展起到了促进作用。

3.4.1. R_4AsX 类型季鉮盐

R_4AsX 类型季鉮盐通常采用三烃基氧化胂与格利雅试剂反应制备。例如：三苯基氧化胂[1153-05-5]与苯基溴化镁在乙醚溶液中反应，得到四苯基溴化鉮。也可以将其他季鉮盐进行金属化制备四烃基卤化胂。另外一种方法是三苯基胂、溴苯和无水三氯化铝反应，先生成四苯基溴化鉮的混合物。然后于混合物中加入碘化钾，慢慢地分离出四苯基碘化鉮[7422-32-4]。

3.4.2. $R_3AsR'X$ 类型季鉮盐

$R_3AsR'X$ 类型的季鉮盐在碱存在下失去卤化氢生成胂叶立德。由于胂叶立德在有机合成中得到广泛应用，因而，人们对此类季鉮盐在合成方法和性能等方面进行了较深入的研究[23,24]。

(1) 三苯胂与卤化物反应生成卤化亚甲基烃基三苯鉮，反应如下：

$$(C_6H_5)_3As + R'CH_2X \longrightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2R'\cdot X^-$$

实验表明，碘代物产率高，但成本高；氯代物产率低，反应时间长；选用溴代物最适宜。溶剂常用苯、乙醚和四氢呋喃。

(2) 三苯胂在酸存在下与醇反应，除去生成的水，可制得季鉮盐。

(3) 卤代三苯胂与活泼烯烃反应生成季鉮盐。

(4) 三苯胂叶立德与卤代烃反应生成季鉮盐：

$$(C_6H_5)_3As{=}CHCOOCH_3 + RX \longrightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCHRCOOCH_3\cdot X^-$$

芳基季鉮盐的研究极为广泛，其中以三苯基季鉮盐报道较多。卤化亚甲基 R′基三苯胂 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2R'\cdot X^-$ 衍生物的物理性质见表 20。

表 20　$(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2R'\cdot X^-$ 衍生物的物理性质

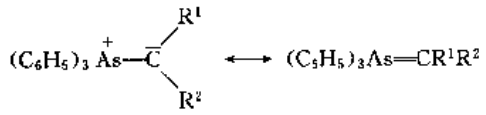
名称和分子式	CAS 登录号	R′	X	熔点/℃	分子量	特性和用途	参考文献
溴化苄基三苯鉮 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2C_6H_5\cdot Br^-$	[7516-59-8]	$-C_6H_5$	Br	231～233	477.29	白色固体，用于合成高选择性烯烃或环氧乙烷衍生物	[24]
溴化聚苯乙烯基二苯基甲酰基亚甲基鉮 ⓟ$C_6H_4(C_6H_5)_2\overset{+}{A}sCH_2CO\cdot C_6H_5\cdot Br^-$		$-CH_2COC_6H_5$	Br			白色球体，不溶于水、醇、苯、四氢呋喃和二氯甲烷，用小分子合成，制备查尔酮衍生物	[24]
溴化 α-呋喃亚甲基三苯鉮 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}s\,CH_2$-(呋喃环)$\cdot Br^-$		$-CH_2$-(呋喃环)	Br	183～186	455.24	灰白色固体，用于制备含呋喃基的杀菌剂和相转移催化剂	[24]
溴化乙氧羰基亚甲基三苯鉮 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2COCH_2CH_3Br^-$	[114439-53-1]	$-COCH_2CH_3$	Br	143～144	457.26	白色晶体，见光易分解，用于合成 Wittig 试剂	[24]
溴化甲氧羰基亚甲基三苯鉮 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2COOCH_3\cdot Br^-$	[35508-69-1]	$-COOCH_3$	Br	184～185	459.23	无色晶体，长时间暴露于空气中颜色变深，易溶于甲醇，不溶于苯和石油醚，用于合成烯酸酯类衍生物	[24]

续表

名称和分子式	CAS登录号	R′	X	熔点/℃	分子量	特性和用途	参考文献
溴化氰代甲基三苯基钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2CN\cdot Br^-$	[24166-09-4]	—CN	Br	184	426.20	白色晶体，见光易分解，易溶于水，微溶于乙醇，不溶于苯和石油醚，用于制备含氰基的活性中间体	[24]
碘化亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_3\cdot I^-$	[1499-33-8]	—H	I	174～175	448.19	无色晶体，对光敏感，易溶于醇，不溶于苯及石油醚，用于合成烯烃衍生物和相转移催化剂	[24]
溴化甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_3\cdot Br^-$	[14002-59-6]	—H	Br	194～195	401.19	白色晶体，易溶于醇，不溶于苯和石油醚，长时间暴露空气中颜色变黄，用作烯烃合成和相转移催化剂	[24]
溴化对碘亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2\text{-}p\text{-}C_6H_4I\cdot Br^-$	[57080-47-4]	—C_6H_4I	Br	158	603.18	浅黄色晶体，见光分解，易溶于乙酸乙酯和四氢呋喃，微溶于醇，不溶于苯和醚，用于对碘苯亚甲基环氧乙烷衍生物的合成	[24]
溴化对溴苯亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2C_6H_4Br\text{-}p\cdot Br^-$	[57080-46-3]	—C_6H_4Br	Br	182～184	556.18	棕色晶体，对光敏感，易溶于三氯甲烷、四氢呋喃和水，不溶于苯和油醚，用于合成烯烃和环氧化合物	[24]
溴化间硝基苯亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2C_6H_4NO_2\text{-}m\cdot Br^-$	[55532-29-1]	—$C_6H_4NO_2$	Br	166～167	522.29	浅黄色晶体，见光易分解，易溶于醇和水，不溶于乙醚和苯，用作相转移催化剂	[24]
溴化邻硝基苯亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2C_6H_4NO_2\text{-}o\cdot Br^-$	[55532-28-0]	—$C_6H_4NO_2$	Br		522.29	白色固体，见光易分解，易溶于水、醇、乙酸乙酯，微溶于三氯甲烷，不溶于乙醚、苯和石油醚，用于合成烯烃衍生物	[24]
溴化2-萘基亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2C_{10}H_8\cdot Br^-$	[59512-81-1]	—$C_{10}H_8$	Br	158	528.36	白色微晶体，见光易分解，易溶于四氢呋喃、二氧六环及三氯甲烷，不溶于乙醚、石油醚和苯，用于制备相应的胂叶立德试剂	[24]
溴化2-溴-2-萘基亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2C_{10}H_7Br\text{-}2\cdot Br^-$	[59512-82-2]	—$C_{10}H_7Br$	Br	148～150	607.25	灰白色微晶体，较长时间暴露空气中易分解、变色，易溶于四氢呋喃、二氧六环、醇和水，微溶于正己烷，不溶于乙醚和石油醚，用于制备含萘基团的烯烃和环氧乙烷衍生物	[24]
氯化三甲硅基亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2Si(CH_3)_3\cdot Cl^-$	[93746-54-4]	—$Si(CH_3)_3$	Cl		428.94	新型硅基环丙烷化试剂，可用于合成硅基环丙烷	[95]
溴化甲酰基亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2CHO\cdot Br^-$	[103698-50-6]	—CHO	Br		429.20	用于合成α,β-不饱和醛及其天然产物	[96]
溴化取代苯乙酰基三苯钾 $(C_6H_5)_3\overset{+}{A}sCH_2COC_6H_4X\cdot Br^-$		—COC_6H_4X	Br			用于制备四氮杂环化合物	[97]
溴化甲酰乙烯基亚甲基三苯钾 $(C_6H_5)\overset{+}{A}sCH_2CH{=}CHCHO\cdot Br^-$	[107751-37-1]	—CH═CHCHO	Br		455.26	广泛用于天然产物的合成，例如白三烯	[98]

3.5. 肿叶立德

砷原子能和 3 个取代基形成 σ 键（R_3As），此三取代肿可作为路易斯碱形成季盐。季盐用碱处理后得到叶立德（ylid），叶立德碳的负电荷可由砷原子的 d 轨道使之稳定。经结构测定，肿叶立德为假四面体结构，以杂化共振体的形式存在：



叶立德　　叶伦（Wittig 试剂）

结构测定确证主要以叶立德形式存在，故称其为肿叶立德。但亦存在有叶伦（ylen）形式，所以有人又称其为 Wittig试剂。由于肿叶立德与羰基化合物反应生成的最终产物和副产物不同，而将肿叶立德分为 3 种类型，即稳定的肿叶立德、不稳定的肿叶立德和半稳定的肿叶立德。

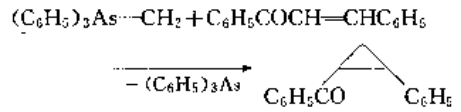
3.5.1. 稳定的肿叶立德

肿叶立德与羰基化合物反应，直接烯化，生成烯烃和氧化三苯肿，通常称该叶立德为稳定的肿叶立德。带有吸电子基团的稳定的肿叶立德，由于亚甲基碳活性较大，肿叶立德的碳的亲核性增加，可以与醛、酮反应，已成功地用于有机合成中。甲氧羰基亚甲基三苯肿 [24143-92-8] 与醛、酮反应，得到高产率的不饱和酸酯[99]，该试剂亦能和脂肪酮在温和条件下进行反应，产率中等，产物是 *E*-异构体和 *Z*-异构体的混合物[100]；苯甲酰基亚甲基三苯基肿 [20691-73-0] 在温和条件下与芳香醛和环己酮反应，生成高产率烯酮[4]；氰基亚甲基三苯肿 [24166-09-4] 与多种酮反应，得到 α，β-不饱和腈[101]；甲氧羰基亚甲基三苯基肿和苯甲酰基亚甲基三苯基肿分别与丙烯酸酯、巴豆酸酯和 α-甲基丙烯酸酯反应，得到环丙烷衍生物，产率较高[102]；带有插烯的乙氧羰基亚烯丙基三苯肿亦已制备成功，此肿叶立德可用于合成多烯化合物，在天然产物的合成中得到应用[103]；利用钾盐直接甲酰烯化的方法亦获得成功[104]，该法操作简便，产率高；带有插烯的肿叶立德甲酰乙烯基亚甲基三苯肿 [117567-66-5] 在白三烯的合成中应用成功[105]，产率优良；含杂原子的肿叶立德亦已合成，如 α-噻吩甲酰基亚甲基三苯钾[106] [93640-11-0] 和 α-呋喃甲酰基亚甲基三苯肿[107] [99109-30-5]，它们与 α（β）-萘胺、醛和酮、双烯酮、异氰酸苯酯、叠氮化合物、酸酐和酰卤反应，得到相应的吲哚衍生物[108]、烯烃衍生物[106]、3-羟基呋喃衍生物[109]、双羰基稳定的肿叶立德[110]、烯二氮烯衍生物[111]、双酮肿叶立德[112]、烯醇酯季钾盐衍生物[112]。带有吸电子基团取代的亚甲基三苯基钾盐，在相转移催化条件下可以直接烯化，因而很简便地合成出环丙烷衍生物[113,114]、1-（4-乙氧羰基苯基）-2-取代苯基乙烯[115]。

高聚物支载肿叶立德是一类新型的高分子功能试剂，在有机合成中已显示出其优越性：反应条件温和，操作简便，产物易分离，且纯度高，副产物聚苯乙烯二苯肿可以全部回收再用。苯甲酰基亚甲基聚乙烯基二苯肿与各种取代的苯甲醛反应，几乎可定量地得到 ω-（对位取代苯亚甲基）苯乙酮衍生物[116]。

3.5.2. 不稳定的肿叶立德

不稳定的肿叶立德，又称活泼的肿叶立德，它与羰基化合物反应，失去三苯肿，生成环氧化合物，即可利用肿叶立德对羰基化合物的直接环氧化，合成立体专一性的环氧化合物。碱和溶剂以及钾盐阴离子对立体化学及生成的产物均有影响。亚甲基三苯基肿 [47025-43-1]，是研究最早的一个活泼的砷叶立德[117]，它与 α，β-不饱和酮反应，得到环丙烷衍生物[118]：



利用活泼的肿叶立德合成乙烯基环氧化合物[119]，此类化合物应用范围非常广泛，可以和脂肪及芳香族的醛、酮反应，亦可以与 α，β-不饱和醛反应，得到高产率的乙烯基环氧化合物，产物为顺式和反式的混合物。二甲硅基亚甲基三苯基肿 [93746-54-4]，可用于合成硅基环丙烷[120]，它是一类在有机合成中很有价值的中间体。

3.5.3. 半稳定肿叶立德

肿叶立德与羰基化合物反应有两种途径：其一，失去氧化三苯肿，得烯烃衍生物，为常规 Wittig 反应；其二，失去三苯肿，得环氧乙烷衍生物。反应时两种途径并存，得烯烃和环氧乙烷混合物。此叶立德称半稳定叶立德。半稳定肿叶立德主要结构类型为取代苯亚甲基三苯肿 [$(C_6H_5)_3As{=}CHC_6H_4X$]。X 的性质、溶剂和碱对生成产物途径有影响。如 2-萘基亚甲基二苯基肿和取代苯甲醛反应，仅仅得到环氧化合物，而 1-溴-2-萘基亚甲基三苯基肿和取代的苯甲醛反应却得到烯烃，没有一种情况是得到二者的混合物[121]。溶剂对半稳定肿叶立德的反应途径亦有显著的影响，例如：溴化（邻氟苄基）三苯钾 [118365-25-6] 在乙醇钠-无水乙醇中与芳醛反应，得立体专一性的环氧乙烷衍生物[122]；而在苯为溶剂的 50% 氢氧化钠溶液中进行的相转移反应，得到的是反式烯烃衍生物[123]。溴化苄基三苯肿在 C_6H_6（或 CH_2Cl_2）50% NaOH 溶液体系中与醛、酮进行相转移催化反应，得立体

选择性的烯烃衍生物；而在CH_3OH/CH_3ONa（或DMF/CH_3ONa）体系中反应，则得环氧乙烷和烯烃衍生物的混合物[124]。溴化α-呋喃亚甲基三苯鏻与芳醛、酮的相转移催化反应，得高产率立体专一性的烯烃衍生物[125]。含氟的五氟苯基亚甲基三苯胂［109384-54-5］可由亚甲基三苯胂和全氟苯反应得到，该胂叶立德不经分离可直接和芳香醛反应，得到五氟苯基烯烃[126]。

3.6. 亚胂、亚胂酸及其衍生物

二卤化胂水解后得到亚胂酸、$RAs(OH)_2$或它的酸酐$(RAsO)_n$。亚胂化合物被认为与亚硝基化合物类似，但它们的结构并不相似。带有吸电子基团（如硝基、氯）的芳香族二卤化胂水解时生成亚胂酸，而带有斥电子基团的芳香族二卤化胂（$C_6H_5AsX_2$）水解则产生酸酐。在盐酸溶液中用二氧化硫还原胂酸，可得到亚胂酸酐和亚胂化合物。用此法可制备甲基亚胂酸酐［593-58-8］$(CH_3AsO)_n$和苯基亚胂酸酐［637-03-6］$(C_6H_5AsO)_n$。

亚砷酰（arsenoso）化合物初期被认为是单分子结构，其结构被假定为RAs═O，实际测定证明该类化合物在溶液中以聚合物形式存在[127]。一卤化胂水解，得到亚胂酸R_2AsOH或它的酸酐$(R_2As)_2O$，也可以采用格利雅试剂与As_4O_6反应制备。例如，苯基溴化镁与As_4O_6反应生成四苯基氧化二胂［2215-16-9］$[(C_6H_5)_2As]_2O$。四甲基氧化二胂［503-80-0］和四乙基氧化二胂［34262-48-1］可采用卡德特（Cadet）反应制备[128]。

3.6.1. 氢氧化亚胂衍生物

二（三氟甲基）氢氧化胂［51307-96-1］$(CF_3)_2AsOH$，分子量229.94，蒸气压（150℃）133.32Pa。本品为无色液体，易溶于有机溶剂，在碱性溶液中分解。其他氢氧化亚胂衍生物的物理性质见表21。

3.6.2. 亚胂酸及其衍生物

在甲胺存在下的苯溶液中二烃基-氯化胂与醇反应，得到高产率二烃基烃氧基酯[129]。二烃基亚胂酸酯，已能大量生产及纯化[130]，它们的物理性质见表22。

含氮的亚胂酸衍生物，双（三氟甲基）叠氮胂的结构已得到确证[131]，分子式$(CF_3)_2AsN_3$，分子量254.97。三（二甲氨基）胂［6596-96-9］$[(CH_3)_2N]_3As$，分子量207.14。折射率n_D^{20} 1.4848，密度（20℃）1.1248g/cm³，蒸气压（42～43℃）466.63Pa。本品为无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂。其他含氮的亚胂酸衍生物的物理性质见表23。

3.7. 胂酸及其衍生物

3.7.1. 烷基胂酸及其衍生物

$RAsO(OH)_2$类型的胂酸是有机胂化合物中较重要的一类。在碱性溶液中卤代烷与As_4O_6加热反应是制备脂肪族胂酸的通用方法。

表21 氢氧化亚胂衍生物的物理性质

名称和分子式	熔点 ℃	分子量	状态和溶解性	参考文献
苯基对羟基苯基氢氧化胂 $C_6H_5(HOC_6H_4)AsOH$	160～170	262.13	白色晶体，微溶于有机溶剂	[57]
双（对羟基苯基）氢氧化胂 $(HOC_6H_4)_2AsOH$	85（分解）	278.13	白色晶体	[57]
苯基对羟基苯基氢氧化胂 $C_6H_5As(OH)C_6H_4OH$	116～117	262.13	白色晶体，溶于有机溶剂	[56]
双羧基苯基对硝基苯基氢氧化胂 $[HOCOC_6H_4](NO_2C_6H_5)AsOH$	217.20	335.14	黄色固体	[57]
苯基对羧基苯基氢氧化胂 $[HOCOC_6H_4]C_6H_5AsOH$	120（分解）	290.14	白色固体	[57]
苯基对羟基苯基氢氧化胂 $(HOC_6H_4)C_6H_5AsOH$	113（分解）	261.15	白色晶体	[56]
苯基邻氨基苯基氢氧化胂 $C_6H_5(NH_2C_6H_4)AsOH$	113（分解）	261.15	白色晶体	[57]
苯基羟基(3-羟基-4,5-二氨基苯基)氯化氢胂 $C_6H_5As(OH)[C_6H_3(OH)(NH_2)_2]\cdot HCl$		329.64	白色固体，易溶于水	[56]

表 22　三烃基亚胂酸酯的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	沸点 ℃	分子量	状态和溶解性	折射率 n_D^{20}	密度 (20℃) g/cm³	蒸气压 (℃),Pa	等张比容	表面张力 (20℃) mN/m	参考文献
三甲氧基胂 $(CH_3O)_3As$	[6596-95-8]	129～130	168.02	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4402	1.4264		274.5	29.5	[39]
三乙氧基胂 $(C_2H_5O)_3As$	[3141-12-6]	166	210.10	无色液体，易溶于有机溶剂，遇水分解	1.4360	1.2132	1866.5 (59)	387.6	25	[39]
三丙氧基胂 $(C_3H_7O)_3As$	[15606-91-4]		252.18	无色液体，易溶于有机溶剂，遇水分解	1.4427	1.1277	1466.5 (94～96)	504.4	25.9	[88]
三异丙氧基胂 $(i\text{-}C_3H_7O)_3As$	[23060 64-2]		252.18	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4280	1.0937	1466.54 (71)	502.8	22.6	[88]
乙氧基二丙氧基胂 $(C_3H_7O)_2AsOC_2H_5$	[38860-00-3]		238.15	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4423	1.1325	2533.18 (92～93)			[88]
三丁氧基胂 $(C_4H_9O)_3As$	[3141-10-4]		294.26	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4476	1.0723	1599.86 (132～134)	623.5	26.7	[88, 89]
三异丁氧基胂 $(i\text{-}C_4H_9O)_3As$	[23060-63-1]		294.26	无色固体，易溶于有机溶剂	1.4390	1.0588	1599.86 (115.5)	620.2	24.8	[88]
三己氧基胂 $(C_6H_{13}O)_3As$	[1832-00-4]		378.42	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4535	1.0120	266.64 (159)	860.0	28	[88]
三辛氧基胂 $(C_8H_{17}O)_3As$	[32834-15-4]		462.58	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4569	0.9759	333.31 (211～213)	1101.1	29.1	[44]
乙氧基二丁氧基胂 $(C_4H_9O)_2AsOC_2H_5$			266.20	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4542	1.1262	1199.90 (110～113)			[88]
丙氧基二丁氧基胂 $(C_4H_9O)_2AsOC_3H_7$			280.23	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4438	1.0930	1866.51 (112)			[88]
三乙酰氧基胂 $As(OCOCH_3)_3$			252.05	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂						[29]
二丁氧基乙酰氧基胂 $(C_4H_9O)_2AsOCOCH_3$			280.19	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4483	1.1803	1333.22 (125～126)			[88]
二异丁氧基乙酰氧基胂 $(i\text{-}C_4H_9O)_2AsOCOCH_3$			280.19	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4420	1.1554	1599.86 (111～112)			[88]
二己氧基乙酰氧化胂 $(C_6H_{13}O)_2AsOCOCH_3$			336.30	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4520	1.0954	666.61 (146～148)			[88]
甲氧基环乙基二氧化胂 $C_2H_4O_2AsOCH_3$			166.0	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4850	1.5824	1466.54 (51～53)	254.7	34.8	[131]
乙氧基环乙氧基二氧化胂 $(CH_2O)_2AsOC_2H_5$	[58689-56-0]		180.03	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4788	1.4723	1466.54 (60～62)	289.2	31.3	[132]
丙氧基环乙二氧化胂 $(CH_2O)_2AsOC_3H_7$			194.05	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4760	1.3949	1599.86 (74～75)	327.3	30.8	[132]
辛氧基环乙二氧化胂 $(CH_2O)_2AsOC_8H_{17}$			264.19	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4748	1.2389	599.95 (124)	504.3	31.2	[132]
己氧基环乙基二氧化胂 $(CH_2O)_2AsOC_6H_{13}$	[14849-18-4]		236.13	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4752	1.2924	2399.80 (128)	432.1	31.3	[132]

续表

名称和分子式	CAS登录号	沸点℃	分子量	状态和溶解性	折射率 n_D^{20}	密度(20℃) g/cm³	蒸气压(℃),Pa	等张比容	表面张力(20℃) mN/m	参考文献
乙氧基环邻苯基二氧化胂 $C_6H_4O_2AsOC_2H_5$	[29647-86-7]	150	228.07	白色固体			1333.22 (114)			[90]
丁氧基环邻苯基二氧化胂 $C_6H_4O_2AsOC_4H_9$			256.12	无色液体,易溶于有机溶剂	1.540	1.3643	1866.51 (140)			[90]
辛氧基环邻苯基二氧化胂 $C_6H_4O_2AsOC_8H_{17}$			312.23	无色液体,遇水分解,易溶于有机溶剂	1.5182	1.2241	599.95 (164)			[90]
壬氧基环邻苯基二氧化胂 $C_6H_4O_2AsOC_9H_{19}$			326.26	无色液体,易溶于有机溶剂	1.5150	1.2005	666.61 (175)			[90]
丁氧基甲氧基环乙基二氧化胂 $C_4H_9OAsOCH_2CH(CH_2OCH_3)O$			252.13	无色液体,遇水分解,易溶于有机溶剂	1.4691	1.2137	1599.86 (156)			[133]
丁氧基四甲基环乙基二氧化胂 $C_4H_9OAsOC(CH_3)_2C(CH_3)_2O$		94	264.19	无色固体,遇水分解,易溶于有机溶剂			1599.86 (170～190)			[90]
己氧基四甲基环乙基二氧化胂 $C_6H_{13}OAsOC(CH_3)_2C(CH_3)_2O$			292.24	无色液体,遇水分解,易溶于有机溶剂	1.4622	1.2306	1066.58 (133)			[90]

表23 含氮亚胂酸衍生物的物理性质

名称和分子式	CAS登录号	分子量	特性	折射率 n_D^{20}	密度(20℃) g/cm³	蒸气压(℃),Pa	参考文献
三(二乙氨基)胂 $[(C_2H_5)_2N]_3As$	[30996-04-4]	291.31	无色液体,遇水、空气分解,易溶于有机溶剂	1.4825	1.2418	266.64 (91～93)	[91]
二乙氧基苯氨基胂 $(C_2H_5O)_2AsNHC_6H_5$		257.16	黄色油状液体,易溶于有机溶剂			1333.22 (100)	[135]
二乙氨基环乙基二氧化胂 $(CH_2O)_2AsN(C_2H_5)_2$		207.10	液体,遇空气分解,易溶于有机溶剂	1.4918	1.3442	2266.47 (88～91)	[90]
二甲氨基环乙基二氧化胂 $(CH_2O)_2AsN(CH_3)_2$		179.04	液体,遇水、空气分解,易溶于有机溶剂	1.5030	1.4643	7332.71 (101～102)	[90]
二甲氨基环邻苯基二氧化胂 $C_6H_4O_2AsN(CH_3)_2$		227.09	液体,遇空气分解,易溶于有机溶剂	1.5868	1.4795	3466.37 (146)	[90]
二乙氨基环邻苯基二氧化胂 $C_6H_4O_2AsN(C_2H_5)_2$		255.14	液体,遇空气分解,易溶于有机溶剂	1.5608	1.3620	2266.47 (149)	[90]
二乙氧基(异丙基、乙氧甲酰基甲基)氨基胂 $(C_2H_5O)_2AsNH[CHCOOC_2H_5]$ C_3H_7		309.23	稻草色液体,易溶于有机溶剂			1333.22 (90)	[135]
二乙氧基(苄基乙氧甲酰基甲基)氨基胂 $(C_2H_5O)_2AsNH[CHCOOC_2H_5]$ $CH_2C_6H_5$		357.28	黄色液体,易溶于有机溶剂			1333.22 (150)	[135]

$$As(ONa)_3+RX \longrightarrow RAsO(ONa)_2+NaX$$

X 为 Br 或 Cl，将所得混合物直接酸化可得到烷基胂酸 [$RAsO(OH)_2$]。当 X 为 I 时，为避免 HI 还原胂酸，需先将胂酸盐分离出来，然后再酸化得胂酸。RX 为第一卤代烷反应迅速而平稳；第二卤代烷反应较慢；第三卤代烷则不进行反应。亦可应用取代的卤代烷，例如，用乙烯基氯乙醇得到 2-羟基乙基胂酸 [65423-87-2]，应用碱金属亚胂酸盐 [$RAs(OM)_2$] 可制备 $R_2AsO(OH)$ 类型胂酸。下列反应用于制备长链二烷基胂酸[136]。

$$R_2NAsCl_2+2R'MgX \longrightarrow R'_2AsNR_2+2MgXCl$$

$$R'_2AsNR_2+H_2O \longrightarrow R'_2AsOH+R_2NH$$

$$R'_2AsOH+H_2O_2 \longrightarrow R'_2AsO_2H+H_2O$$

胂基乙酸 [107-38-0] $HOCOCH_2AsO(OH)_2$，分子量 183.99，熔点 152℃（分解），无色固体，在空气中不稳定，易溶于水和醇。选矿中用作金属离子的悬浮剂。制备方法[137]：

$$ClCH_2CO_2Na+Na_3AsO_3 \xrightarrow{NaOH} Na_2O_3AsCH_2CO_2Na+NaCl$$

$$2Na_2O_3AsCH_2CO_2Na+3BaCl_2 \longrightarrow BaCO_2CH_2AsO_3Ba_2+6NaCl$$

$$BaCO_2CH_2AsO_3Ba_2+2H_2SO_4 \longrightarrow 2H_2O_3AsCH_2CO_2H+3BaSO_4$$

其他烷基胂酸及其衍生物的物理性质见表 24。

3.7.2. 芳基胂酸及其衍生物

芳基胂酸通常采用芳基重氮盐和亚砷酸钠进行巴特（Bart）反应制备：

$$ArN_2X+Na_3AsO_3 \longrightarrow ArAsO(ONa)_2+N_2\uparrow+NaX$$

若将芳基亚胂酸钠盐与新的芳基重氮盐反应，可制得混合芳基胂酸：

$$ArN_2X+Ar'As(ONa)_2 \longrightarrow ArAr'AsO(ONa)+N_2\uparrow+NaX$$

工业上采用苯胺、苯酚分别与胂酸反应，得相应的对氨基苯胂酸 [98-50-0] 和对羟基苯胂酸，此法虽然产率不太高，但原料可回收再利用。

表 24　烷基胂酸及其衍生物的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	沸点 ℃	熔点 ℃	分子量	状态和溶解性	参考文献
甲基二羟基氧化胂 $CH_3AsO(OH)_2$	[124-58-3]		161	139.91	单斜片状晶体，易溶于水、醇	[10]
二甲基羟基氧化胂 $(CH_3)_2AsO(OH)$	[75-60-5]		200	137.99	无色三斜晶体，易溶于水、醇，不溶于醚	[10]
三氟甲基二氧化胂 CF_3AsO_2			175.92		白色固体	[138]
三氟甲基二羟基氧化胂 $CF_3AsO(OH)_2$	[94790-50-8]			193.94	白色固体	[138]
丁基二羟基氧化胂 $C_4H_9AsO(OH)_2$	[590-72-7]		162	182.04	白色固体，微溶于水	[48]
异戊基二羟基氧化胂 $i\text{-}C_5H_{11}AsO(OH)_2$	[36333-42-3]		194	196.07	白色固体，微溶于水	[48]
3-羟丙基二羟基氧化胂 $HOCH_2CH_2CH_2AsO(OH)_2$	[4494-91-0]			184.02	白色固体，微溶于水	[45]
三甲基对羧基苯基胂 $(CH_3)_3AsC_6H_4COOH$			143～144	241.13	白色固体，微溶于有机溶剂	[90]
三苯基硅氧基二羟基氧化胂 $(C_6H_5)_3SiOAsO(OH)_2$		420 分解	190.5	400.13	固体，易溶于乙醚	[43]
四羟基二胂基甲烷 $(HO)_2OAsCH_2AsO(OH)_2$			164（分解）	263.88	固体	[29]

$$C_6H_5NH_2+AsO(OH)_3 \longrightarrow p\text{-}H_2NC_6H_4AsO(OH)_2+H_2O$$

$$C_6H_5OH+AsO(OH)_3 \longrightarrow p\text{-}HOC_6H_4AsO(OH)_2+H_2O$$

对氨基苯胂酸 p-$NH_2C_6H_4AsO(OH)_2$，分子量217.06，熔点232℃。本品为白色结晶粉末，无气味，有毒！遇明火燃烧，高温分解，接触酸或酸雾放出剧毒的烟雾。溶于热水，微溶于冷水、乙醇、乙酸，不溶于丙酮、苯和三氯甲烷。用于医药制造，是测定铵、铈、锆的分析试剂。芳基胂酸在惰性溶剂中与酰化试剂反应，得到一系列取代芳基酸酐[139]。其他芳基胂酸衍生物的物理性质见表25。

3.7.3. 氧化胂

R_3AsO类型的氧化胂，通常采用两种方法制备：①利用一卤化胂（R_3AsX）类型的化合物在碱性溶液中水解；②用高锰酸钾（$KMnO_4$）、过氧化氢（H_2O_2）、碘（I_2）氧化三芳基胂（Ar_3As）。

三苯基氧化胂[1153-05-5]（$(C_6H_5)_3AsO$，分子量322.23，沸点324℃，熔点189～191℃。本品为无色针状晶体，微溶于有机溶剂[145,146]。烷氧基氧化胂的物理性质见表26。

表25 芳基胂酸衍生物的物理性质

名称和分子式	CAS登录号	熔点/℃	分子量	特性和用途	参考文献
苯基胂酸 $C_6H_5AsO(OH)_2$	[98-05-5]	158 软化	201.99	白色晶体，有毒，易溶于水、醇。用作选矿浮选剂	[140]
对氯苯胂酸 p-$ClC_6H_4AsO(OH)_2$	[5440-04-0]	348 分解	236.43	白色晶体，易溶于乙醚、氯仿，不溶于水。用作钨、锡矿中浮选剂	[140]
对溴苯胂酸 p-$BrC_6H_4AsO(OH)_2$	[605593-34-2]	>300	280.90	固体	[51]
二(对硝苯基)羟基氧化胂 $(p\text{-}NO_2C_6H_4)_2As(O)OH$	[7795-89-3]	278 分解	352.13	黄色针状晶体，微溶于有机溶剂	[81]
二(对氨苯基)羟基氧化胂 $(p\text{-}NH_2C_6H_4)_2As(O)OH$	[6309-25-7]	248～249	292.16	针状晶体，微溶于水	[81]
对苯氧乙酸羟基氧化胂 $HO(O)CCH_2OC_6H_4As(O)OH$			259.00	白色晶体，易吸水潮解，通常以钠盐存在，不溶于乙醚、丙酮	[141]
苯基对羟苯基羟基氧化胂 $C_6H_5As(O)(OH)C_6H_4OH$			278.13	白色晶体	[56]
(氨基、羟基)苯基二羟基氧化胂 $(NH_2)(OH)C_6H_3AsO(OH)_2$			201.05		[142]
苯基对氨苯基羟基氧化胂 $C_6H_5(NH_2C_6H_4)AsO(OH)$	[121-59-5]	219～221	277.15	针状晶体	[81]
4′-酰肼苯基二羟基氧化胂 $NH_2NHC(O)C_6H_4AsO(OH)_2$	[121-59-5]	169～170	260.08	白色固体，微溶于水	[143,144]
(3-氨基,4-羟基)苯基二羟基氧化胂 $NH_2(OH)C_6H_3AsO(OH)_2$	[2163-77-1]		233.05	白色固体，微溶于水	[142]
苯基对乙氧苯基羟基氧化胂 $C_6H_5(C_2H_5OC_6H_4)AsOOH$		158	306.18	白色固体	[64]
双(对两甲氨基苯基偶氮苯基)羟基氧化胂 $[(CH_3)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4]_2AsOOH$	[622-68-4]	<300	556.50	固体	[81]
苯基双(对二甲氨苯基偶氮苯)羟基氧化胂 $[(CH_3)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4)]_2AsOOH$		>300	409.31	固体	[81]

表 26　烷氧基氧化胂的物理性质[147]

名称和分子式	CAS 登录号	沸点 ℃	分子量	特　性	折射率 n_D^{20}	密度 (20℃) g/cm³	蒸气压 (℃),Pa	张力 mN/m	等张比容 (20℃)
三甲氧基氧化胂 $(CH_3O)_3As_3O$			184.02	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4367	1.5572	1733.19 (97～99)	38.3	294.1
三乙氧基氧化胂 $(C_2H_5O)_3AsO$	[15606-95-8]	238	226.10	无色液体，遇水分解，易溶于有机溶剂	1.4343	1.3023	2066.49 (118)	30.7	408.8
三丙氧基氧化胂 $(n\text{-}C_3H_7O)_3AsO$	[15606-96-9]		268.18	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4381	1.1945	1866.51 (144)	29.3	522.3
三丁氧基氧化胂 $(n\text{-}C_4H_9O)_3AsO$	[64961-66-6]		310.26	无色液体，易溶于有机溶剂	1.4421	1.1257	1599.87 (169)	28.4	636.2

三(三苯硅氧基)氧化胂$[(C_6H_5)_3SiO]_3AsO$，分子量 917.13，熔点 240～242℃，蒸气压 (290℃) 133.32Pa (分解)。本品为白色晶体，微溶于有机溶剂。可用作有机合成试剂。

3.7.4.　胂酸盐

对羟基苯胂酸钠 [98-14-6] $p\text{-}HOC_6H_4AsO(ONa)_2$，分子量 262.01，无色结晶，易吸水，100℃时水解生成苯酚和砷酸[148]。

对胂酸基苯氨基乙酰胺钠 [618-22-4]，分子式 $(NaO)(HO)OAsC_6H_4NHCH_2CONH_2$，分子量 296.11，具有珍珠光彩的片状晶体，极易溶于冰水，难溶于热的甲醇和乙醇，易溶于稀盐酸，难溶于强酸。制备方法见文献[149]。可作杀虫剂用。

甲基胂酸钙 [6423-72-9] $CH_3AsCaO_3\cdot H_2O$，俗名稻宁，分子量 196.05，纯品为白色结晶粉末，有毒！小白鼠经口半数致死量 LD_{50}为 1886mg/kg。不溶于水，难溶于苯、乙醇，可溶于过量的苛性碱。在空气中稳定，不易变质，不自燃。与酸作用生成甲基胂酸。用作农药、防虫药，常用 10%可湿性粉剂。工业上用三氧化二砷、烧碱、硫酸二甲酯和氯化钙等为原料制取[150]。

甲基胂酸锌 [20324-26-9] $CH_3AsO_3Zn\cdot H_2O$，俗名稻脚青，分子量 221.35，纯品为白色有光泽的晶体，工业品为土黄色粉末，有毒！小白鼠经口半数致死量 LD_{50}为 468mg/kg。难溶于水及有机溶剂，溶于过量的苛性碱溶液，微溶于酸性介质。不自燃，遇光、热不分解。用作农药、防虫药，常用 20%可湿性粉剂。工业上以三氧化二砷、烧碱、硫酸二甲酯、氯化锌为原料制取[150]。

3.8.　烃基胂 (Ⅴ)

R_5As (R 为烷基或芳基) 类型的化合物，在砷化学中占有非常重要的位置。

3.8.1.　五烷基胂

在－60℃的乙醚溶液中，甲基锂与二甲基二氯化胂 [17756-06-8] 反应得到五甲基胂 [51043-92-6] $(CH_3)_5As$，分子量 150.09。本品在空气中稳定，缓慢水解生成四甲基氢氧化胂 [34618-96-7] $(CH_3)_4AsOH$ 和甲烷 CH_4。五甲基胂极易缩合生成两种化合物：①环状五甲基胂 $(CH_3As)_5$，分子量 450.15，沸点 100℃ (分解)，熔点 12℃，为黄色液体；②甲基胂聚合物 $(CH_3As)_x$，沸点 (666.61Pa) 190℃，熔点 180℃。为红色固体。

3.8.2.　五芳基胂

苯基锂在乙醚 (或苯) 中与溴化四苯基胂 [507-27-7]、三苯基氧化胂 [1153-05-5] 或对甲基苯亚胺三苯胂 [65423-89-4] 分别反应，均可得到五苯基胂 [19376-61-5] $(C_6H_5)_5As$，分子量 460.12，熔点 150℃ (分解)。本品为白色固体，室温稳定。用作均相聚合催化剂、还原剂和有机合成中间体。

3.8.3.　四烃基胂衍生物

(甲基三苯基) 硼基四甲基胂 $(CH_3)_4As\cdot B(C_6H_5)_3CH_3$，分子量 392.22，熔点 140℃ (分解)。本品为晶体。

双二氯化汞四甲基氯化胂 [5814-22-2] $(CH_3)_4AsCl\cdot 2HgCl_2$，分子量 713.56，熔点 176.7℃，微溶于水。

高氯酸根四苯基胂 [3084-10-4] $(C_6H_5)_4AsClO_4$，分子量 482.79。为结晶固体。

四氟化硼四苯基胂 [15627-12-0] $(C_6H_5)_4AsBF_4$，分子量 470.15，熔点 318～322℃。本品为晶体。

3.9.　As—P 键化合物

半导体材料的发展以及双金属有机化合物在精细化

表 27 As—P 键化合物的物理性质

名称和分子式	CAS 登录号	熔点 ℃	分子量	特性	折射率 n_D	密度 (20℃) g/cm³	蒸气压 (℃),Pa	参考文献
砷化磷 AsP	[12255-33-3]	升华分解	105.89	红棕色粉末，遇水分解，溶于酸，不溶于有机溶剂				[10]
二甲氧基磷酰二甲基胂 $(CH_3)_2AsPO(OCH_3)_2$			214.03	无色液体，不溶于碱，溶于有机溶剂		1.4011	133.22 (76.5)	[144]
二甲氧基磷酰基二乙基胂 $(C_2H_5)_2AsPO(OCH_3)_2$			242.08	无色液体，不溶于碱，易溶于有机溶剂		1.3205	133.32 (98.5)	[144]
二乙氧基磷酰二甲基胂 $(CH_3)_2AsPO(OC_2H_5)_2$			242.08	具有臭味的无色液体，遇碱、氧气分解，易溶于有机溶剂	(10℃) 1.2932	1.3036	133.32 (83)	[144]
二乙氧基磷酰二乙基胂 $(C_2H_5)_2AsPO(OC_2H_5)_2$			270.13	无色液体，易溶于有机溶剂，遇碱、酸分解	(15℃) 1.4878	1.2276	133.32 (106)	[144]
二异丙氧基磷酰二甲基胂 $(CH_3)_2AsPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$			270.13	具有臭味的无色液体，易溶于有机溶剂，遇酸、碱和氧分解	(10℃) 1.2015	1.2112	133.32 (83)	[144]
二丁氧基磷酰基二甲基胂 $(CH_3)_2AsPO(OC_4H_9)_2$			298.19	无色有臭味的液体，遇酸、碱和氧分解，易溶于有机溶剂		1.1933	133.32 (122)	[144]
二异丙氧基磷酰基二乙基胂 $(C_2H_5)_2AsPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$			298.19	无色液体，遇酸、碱分解，易溶于有机溶剂	(15℃) 1.4782	1.1678	133.32 (106)	[144]
二丁氧基磷酰基二乙基胂 $(C_2H_5)_2AsPO(OC_4H_9)_2$			326.24	无色液体，遇酸、碱分解，易溶于有机溶剂		1.0522	133.32 (144)	[144]
1,2-二苯基磷胂 $C_6H_5As{-}{-}PC_6H_5$			181.00	黄色针状晶体，微溶于有机溶剂				[151]

工方面的应用，促进了 As—P 键化合物的发展。As—P 键化合物的物理性质见表 27。

4. 产品规格和分析方法

4.1. 产品规格

三氧化二砷由雌黄矿石焙烧制备，要求矿石含三氧化二砷 24%～30%。三氧化二砷、五氧化二砷、三氯化砷、三溴化砷、砷酸、亚砷酸钠、三苯基胂、偶氮胂 I [520-10-5]和偶氮胂 III [1668-00-4]的规格分别见表28～表 37。

表 28 三氧化二砷工业品规格

指标名称	规格		
	甲级	乙级	丙级
三氧化二砷 (As_2O_3),% ≥	99.0	97.0	93.0
白度，度 ≥	70	55	30
细度（通过率≥98%），目	60	40	40

表 29 三氧化二砷（As_2O_3）试剂规格

(GB 673—84；沪 Q/HG 22-1149—70)

指标名称	优级纯	分析纯	化学纯
含量 (As_2O_3),% ≥	99.8	99.5	90
澄清度试验	合格	合格	合格
杂质最高含量,%			
氨水不溶物	0.01	0.02	0.04
灼烧残渣	0.005	0.01	0.5
氯化物 (Cl^-)	0.002	0.005	0.01
硫化物 (S)	0.0001	0.0002	0.0002
铁 (Fe)	0.0005	0.001	0.002
锑 (Sb)	0.002	0.003	0.005
重金属（以 Pb 计）	0.0005	0.001	0.003

表 30　五氧化二砷（As_2O_5）的规格

（沪 Q/HG 22-2140—82）

指标名称	分析纯	化学纯
含量（As_2O_5），% ≥	98.5	97.0
澄清度试验	合格	合格
杂质最高含量，%		
水不溶物	0.02	0.05
氯化物（Cl^-）	0.005	0.01
硝酸盐（NO_3^-）	0.02	0.05
硫酸盐（SO_4^{2-}）	0.03	0.05
铁（Fe）	0.01	0.02
砷（以 As_2O_3 计）	0.1	0.2
重金属（以 Pb 计）	0.01	0.02
硫化氢不沉淀物	0.2	0.3

表 31　三氯化砷（$AsCl_3$）规格（沪 Q/HG 22-1673—76）

指标名称	化学纯
含量（$AsCl_3$），% ≥	98.00
氨溶解实验	合格
杂质最高含量，%	
不挥发物	0.05
硫酸盐（SO_4^{2-}）	0.01
铁（Fe）	0.005
重金属（以 Pb 计）	0.005

表 32　三溴化砷（$AsBr_3$）化学纯规格标准

（沪 Q/HG 2-137-65）

指标名称	指标
含量（$AsBr_3$），% ≥	98.5%
杂质最高含量，%	
硫酸盐（SO_4^{2-}）	0.01
铁（Fe）	0.003
灼烧残渣	0.05
二硫化碳溶解实验	合格

表 33　砷酸（H_3AsO_4）规格标准

指标名称	分析纯	化学纯
含量，% ≥	85.0	81.0
杂质最高含量，%		
挥发性酸（以 HCOOH 计）	0.0015	0.0015
氯化物（Cl^-）	0.0004	0.004
硫酸盐（SO_4^{2-}）	0.003	0.01
碱和碱土金属（硫酸盐）	0.04	0.1
铁（Fe）	0.002	0.005
硝酸盐（NO_3^-）	0.001	0.005
重金属（以 Pb 计）	0.001	0.002
还原高锰酸钾物质	合格	合格

表 34　亚砷酸钠（Na_3AsO_3）分析纯规格

（沪 Q/HG 2-234—65）

指标名称	指标
含量（Na_3AsO_3），% ≥	95.00
水不溶物，%	0.01
碳酸盐（CO_3^{2-}），%	0.15
氯化物（Cl^-），%	0.01
硫酸盐（SO_4^{2-}），%	0.02
锑（Sb），%	0.05
铅及其金属，%	0.01

表 35　三苯基胂［$(C_6H_5)_3As$］规格

（沪 Q/HG 22-161—66）

指标名称	化学纯
含量［$(C_6H_5)_3As$］，% ≥	98.0
熔点，℃	62
醇溶解实验	合格
灼烧残渣，%	0.1

表 36　偶氮胂 I（邻苯胂酸偶氮-1,8-二羟基萘-3,6 二磺酸钠）规格（HG 3-1006—76）

指标名称	指标
分光有效含量，% >	80
对铀灵敏度试验	合格
层析试验	合格
水溶解实验	合格
灼烧残渣，%	22～26

表 37　偶氮胂 III［2,7-双(2-苯胂酸-1-偶氮）变色酸］规格（HG 3-1007—76）

指标名称	分析纯
含量（偶氮胂 III），% ≥	70
对铀灵敏度试验	合格
水溶解实验	合格
灼烧残渣，%	2

三硫化二砷（As_2S_3）规格：沪 Q/HG 22-364-66。

钍试剂 I（邻苯胂酸偶氮-2-苯酚-3,6-二磺酸钠）规格：Tz-381—86。

钍试剂 II［3,3-双（2-羟基-3,6-二磺酸-1-萘偶氮）-4,4′-二胂酸联苯四钠盐］规格：Tz-309—86。

偶氮胂 I［3861-75-4］［4,4′-二砷酸-3,3′-双（7-偶氮-1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸钠）联苯］规格：Tz-396—86。

4.2. 分析方法

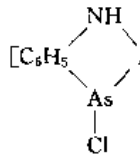
在诸多砷的测定方法中，分光光度分析法应用最普遍，其中砷钼蓝法是应用最广的，二乙基氨荒酸银（Ag-DDTC）法灵敏度较低，在某些情况下，经典的Gutzeit方法则比较方便[152]。原子吸收光谱测定砷化合物中的砷是一种较好的方法[153]。亦可以采用液相色谱和原子吸收光谱联用测定砷化合物中的砷[154]。此外，红外光谱[155]、核磁共振谱[156]和X射线衍射亦是普遍用于胂化合物的表征和结构测定[157~159]。

5. 毒性、安全和环境保护

一般来说3价砷比5价砷化合物的毒性大。砷作为杂质存在于许多其他金属矿物中，冶炼这些矿物（尤其铜）时常作为副产品以三氧化二砷形式产出。大多数其他砷化合物则由三氧化二砷生产，它的粉尘、烟雾被人体吸（或摄）入后，腐蚀皮肤、眼、呼吸系统。短暂接触影响不大，长时间接触则引起局部充血，之后出现泡疹或小脓疱。对湿润粘膜刺激作用最敏感。长期接触三氧化二砷还能引起皮肤角化，特别是手掌和足底。摄入三氧化二砷，将产生砷的急性中毒，正常的工业生产中很少发生急性砷中毒，往往是因为设备事故或违反操作规程，吸入大量砷化合物粉尘或蒸气，或因误服而引起。一般在摄入后0.5～4h内出现咽喉有紧缩感、咽下困难、上腹部疼痛、呕吐和水性腹泻，呕吐物和粪便可能带血。如摄入量多会引起休克，如不及时抢救，则在24h内可能发生死亡，人口服的致死量为0.06g。有时在急性中毒得到恢复后，可能出现鳞片样剥脱性皮炎和周围神经炎。在工业生产中由于吸入而发生急性砷中毒者，以砷化氢中毒最为严重，其他生产性急性砷中毒病例极少。急性吸入性中毒，在胃肠症状之前出现呼吸道症状（咳嗽、胸痛、呼吸困难）以及眩晕、头痛、全身极度衰弱。急性砷化氢中毒则主要表现为溶血性改变，脸色苍白，排酱油色尿，严重者导致肾功能衰竭而致命。慢性砷中毒有时在指甲和趾甲上常见到横白线（纹）。工业生产中慢性砷中毒的病症按征候和症状，临床上一般可分为3期：①患者陈述衰弱、食欲减退、恶心、呕吐、胃部有沉重感觉、腹泻；②可能出现鼻炎、声嘶和轻度支气管炎，有时见有鼻中隔穿孔，人体暴露于砷尘中，鼻中隔穿孔可能是最典型的上呼吸道损害；③患者出现多发性神经炎症状，开始时手和脚出现感觉减退，较严重病例出现运动障碍。

有机胂化合物的毒性可归纳以下几条规律：①一般3价胂化合物的毒性大于5价胂化合物的毒性；②相似结构的有机胂化合物中，乙基胂的毒性大于甲基胂（如C_2H_5AsO>CH_3AsO）；③二苯基-氯化胂的毒性大于一苯基二氯化胂；④芳香族的有机胂化合物中，苯环有取代基的胂化合物毒性小于苯基氯化胂的毒性。

最常见的有机胂化合物的毒性情况如下：①甲基二氯化胂（CH_3AsCl_2），不可耐浓度0.025mg/L；②β-氯乙基二氯化胂（$ClCH_2CH_2AsCl_2$），使人打喷嚏的浓度0.01mg/L；③二（β-氯乙烯）氯化胂［（ClCH═CH）$_2$AsCl］，最低刺激浓度0.0008mg/L，使人体皮肤起泡浓度0.334mg/L，1min致死浓度0.120mg/L，30min致死的浓度0.06mg/L；④二苯基氰化胂［$(C_6H_5)_2AsCN$］最低刺激浓度0.00001mg/L，最低不可耐浓度0.00025mg/L；⑤亚当氏剂



，最低刺激浓度0.0005mg/L。

在砷尘或砷雾（汽）浓度高的场合，工作人员应戴全面罩式空气供给呼吸器。在浓度很低的场所，工作人员可使用备有可交换式粉尘或烟雾滤器的半面罩式呼吸器。应穿戴防护服、手套、护目镜、头盔及领圈。操作液体时，应穿不可渗透的工作服。万一发生人员中毒，采取急救，首先用水洗眼，用肥皂和水洗涤身体污染部位。如被吞服则迅速洗胃、催吐、急送医院治疗。目前采用的特效解毒药剂为二巯基丙醇［$HSCH_2CH_2(SH)CH_2OH$］和二巯基丙磺酸钠［$HSCH_2CH_2(SH)CH_2SO_3Na$］。中国规定生产车间空气中最高砷化合物的容许浓度为0.3mg/m^3。在贮运砷化合物时，容器上必须标明“剧毒品”标记。

6. 用 途

（1）在农业上的应用 目前农业上应用的砷化合物主要是无机砷化物及其衍生物。三氧化二砷、五氧化二砷和砷酸钙用作杀虫剂和杀菌剂；亚砷酸乙酸铜用作杀虫剂；砷酸铅用作杀虫剂、除草剂和兽用涤虫药。

（2）在医药工业中的应用 砷化物在医药上的应用主要有两方面：其一，用作制造医药的基本原料，例如三氯化砷、三苯基胂和对氨基苯胂酸；其二，直接作为药物应用，例如，606用作治梅毒的药剂，米拉索普［494-79-1］和锥虫胂胺［554-72-3］是治疗锥虫病的药物。

（3）作为战剂 能直接用于战争的化学物质称为战剂。虽然砷化物的毒性大，但实际能作为战剂的并不多。以下是曾使用过的3种：①β-氯乙烯基二氯化胂，美国代号为M-1，英国代号为τ，它能使人体起泡和糜烂；②二苯基氯化胂，德国名称克拉克，美国名称DA，在第一次世界大战中德国作为喷嚏性毒剂使用过；③亚当氏剂，美国代号DM，用作喷嚏性毒剂。

（4）在高分子化学工业中的应用 烷基胂化合物与齐格勒-纳塔催化剂混合使用，可用作烯烃、炔烃聚合的催化剂；芳基胂化合物可作均相聚合的催化剂。高聚物负载的有机胂化物，作为功能高分子试剂，可用于小分子有机化合物的合成。

(5) 在精细有机合成中的应用　季鳓盐和胂叶立德在有机合成中的应用极其广泛，用它们可以合成多种类型的有机化合物。目前正向纵深发展，目标是提高反应的立体高度选择性，使反应条件更温和同时获得高产率。

(6) 在电子工业中的应用　作为半导体材料的砷化镓，在电子工业中得到广泛应用。目前正探讨如何制备高纯砷化镓半导体材料，以用于微波元件、砷化镓激光器和记忆元件。

(7) 在分析化学中的应用　高纯三氧化二砷是分析化学中的标准试剂。许多偶氮胂类化合物，作为有机分析试剂得到了广泛的应用。偶氮胂 I 在铀、钍和稀土元素的分光光度测定中用作显色剂。偶氮胂 M (arsenazo) 在分析化学中用作光度测定稀土元素的灵敏显色剂。高灵敏度显色剂偶氮胂 Ⅲ (arsenazo Ⅲ) 常用于铀 (Ⅵ)、钍 (Ⅳ)、稀土、锆 (Ⅳ)、碱土金属等元素的分光光度测定。铍试剂 (Ⅳ) (beryllon Ⅳ) 是光度测定铍的显色剂。三氮胂(triazarsene)用于铅的萃取光度测定。偶氮钯(palladiazo) 是分光光度测定钯 (Ⅱ) 的高选择性显色剂。钍试剂 (thoron) 为光度测定钍、锂、稀土、锆的显色剂。3′,4′-二羧基偶氮胂是分光光度法测定铬(Ⅲ)的灵敏显色剂。

(8) 其他方面的应用　工业上用三氧化二砷提炼金属砷。三氧化二砷还用于玻璃制造中去氧和脱色，以及浸洗羊毛、涂料和染料制造；防腐剂和锅炉防垢剂、皮革保存剂；在陶瓷、搪瓷工业中，以及织物印染和动物标本剥制术中也有一定的应用；亦可用于润滑油中控制泥状沉积物的形成；此外，芳香族胂酸衍生物可用作采矿的浮选剂。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, p. 251, 1980.

[2] 罗明泉、俞平编，《常见有毒和危险化学品手册》，298 页，中国轻工业出版社，北京，1992 年。

[3] Wittig, G., Geissler, G., *Liebigs Ann. Chem.*, **580**, 44 (1953).

[4] 黄耀曾等，高等学校自然科学学报·化学化工版(试刊)，540(1965)。

[5] Cowley, A. H., et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 12028(1989).

[6] Stock, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **53**, 837(1920).

[7] Johnson, W. C., Peehakas, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2065(1937).

[8] Gunn, S. R., *Inorg. Chem.*, **11**, 796(1972).

[9] Weeks, E. J., Druce, G. F., *Chem. News*, **129**, 31(1924).

[10] Herbert, C., "Handbook of Organometallc Compounds", p. 1358, Haufman, London, 1961.

[11] Preiss, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **380**, 45(1971).

[12] Emeleus, H. J. et al., *J. Chem. Soc.*, 881(1954).

[13] 化学工业部天津化工研究院编，《化工产品手册》，22 页，化学工业出版社，北京，1989 年。

[14] Johnson, P. R., *Report, Mintek., M.*, **224D**, 23(1992).

[15] 同[10], p. 1365.

[16] 同[1], p. 256.

[17] Litvinov, V. P., *Chem. Abstr.*, **114**, 250204z(1991).

[18] Кхавтаси, Л. К., и др., Высокохист. Весниства, **3**, 86 (1988).

[19] Zaouk, A. et al., *J. Crystal. Growth*, **55**, 135(1981).

[20] Mauy, F. et al., *J. Crystal. Growth*, **78**, 185(1986).

[21] Tsunoda, I., *Chem. Abstr.*, **113**, 163220n(1990).

[22] Aylett, B. J. et al., "Organometallic Compounds", 4th ed., pp. 387～489, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.

[23] 黄耀曾、钱长涛等编著，《金属有机化合物在有机合成中的应用》，276 页，上海科学技术出版社，上海，1990 年。

[24] 陶文田、黎心懿编著，《现代化学试剂手册·第五分册·金属有机试剂》，351～385 页，化学工业出版社，北京，1992 年。

[25] Walaschewski, E. G., *Chem. Ber.*, **86**, 272(1953).

[26] Seyferth, D., Rochow, E. G., *J. Org. Chem.*, **20**, 250 (1955).

[27] Emeleus, H. J., Haszeldine, R. N., Walaschewski, E. G., *J. Chem. Soc.*, 1552(1953).

[28] US 2644005(1953), Urbschat, E. (Bayer).

[29] Титов, А. И., Ловип, Б. Б., сборник Статей общей Х., **2**, 1469(1953).

[30] Carlton, T. R., Cook, C. D., *Inorg. Chem.*, **10**, 2628 (1971).

[31] Кокорев, Г. И. и др., Ж. общей Х., **612**, 446(1991).

[32] 同[10], p. 1331.

[33] Waaschewsk, E. G., *Chem. Ber.*, **86**, 272(1953).

[34] 同[10], p. 1360.

[35] 同[10], p. 1361.

[36] Heaney, H., Millar, I. T., *J. Chem. Soc.*, 5132(1965).

[37] Thomas, C. J. et al., *Synth. React. Met., Org. Chem.*, **22** (4), 461(1992).

[38] Aylett, B. J. et al., *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **1**, 187 (1955).

[39] 同[10], p. 1335.

[40] 同[10], p. 1340.

[41] 同[10], p. 1341.

[42] 同[10], p. 1349.

[43] 同[10], p. 1354.

[44] 同[10], p. 1356.

[45] Barclay, G. A., Nyholm, R. S., *Chem. & Ind.*, 387 (1953).

[46] 同[10], p. 1334.

[47] 同[10], p. 1343.

[48] Кнунянтс, И. Л., Пилская, В. Н., Булл. Акад. Сци. Усп. Див. Чим. Сци., 417(1955).

[49] Palmer, C. S., Adams, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1356 (1922).

[50] Jones, E. R., Mann, F., *J. Chem. Soc.*, 4472(1955).

[51] Gilman, H., Avakian, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4031 (1954).

[52] Tsuji, K., Kageyama, M., Nakamura, S., *J. Pharm. Soc. Japan*, **74**, 1180(1954).

[53] Каман, Г., Старсхоу, И. М., Докл. Ак. Наук. СССР, **96**, 995 (1954).

[54] Becker, G. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **529**, 97(1985).

[55] Tzschach, A., Voigtlander, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **396**, 39(1973).

[56] JP 5182(1953), Ueda, T., Takahashi, K..

[57] US 2701812(1955), Takahashi, K., Ueda, T. (Dai Nippon Pharmaceutical Co., Ltd.); *CA*, **50**, 1907b(1956).

[58] Allen, D. G., Wild, S. B., *Organometallics*, **2**, 394 (1983).

[59] Doak, G. O., Freedman, L. D., *Synthesis*, 328(1974).

[60] 刘书银、李晓陆、纪长友，枣庄师专学报(自然科学版)，(2)，21(1988)。

[61] Shriner, R. L., Nolf, C. N., "Organic Syntheses", Printed in the United States of America, Coll., vol. 4, p. 910, London. New York, 1963.

[62] Ketelaer, R. F. et al., *J. Organometal. Chem.*, **28**, 217 (1971).

[63] 陶文田、胡先明，化学试剂，(4)，197(1988)。

[64] Реутов, О. А., Бундел, Ы. Г., Ж. Общей Х., **25**, 2324 (1955).

[65] GB 1357735(June 26, 1974), Wilkinson, G..

[66] US 3857900(Dec. 31, 1974), Wilkinson, G..

[67] JP 7507045(1975), Hattori, S. et al. (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.).

[68] US 3892788(July 1, 1975), Knifton, J. F..

[69] DE 2154370(1973), Hoffmann, W. u. a. (Badische Anilinund Soda-Fabrik, A. G.).

[70] 同[10], p. 1325.

[71] 同[10], p. 1327.

[72] 同[10], p. 1329.

[73] Seyferth, D. et al., "Organometallic Chemistry Reviews" (Journal of Organometallic Chemistry Library 9), vol. 9, p. 223, Elsevier/North-Holland Inc., Amsterdam. Oxford. New York, 1980.

[74] 同[10], p. 1352.

[75] Ashe, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3293(1971).

[76] Abu-Orabi, S. T. et al., *J. Univ. Ku. Sci.*, **16**(2), 269 (1989); *CA*, **112**, 216985d.

[77] Abu-Orabi, S. T. et al., *J. Iraqi. Chem. Soc.*, **12**(1), 117 (1987); *CA*, **112**, 7605r.

[78] Tumas, V. et al., *Angew. Chem.*, **102**(1), 89(1990); *CA*, **112**, 119003z.

[79] Каман, Г., Кхисамова, З. Л., Хадаева, Н. А., Докл. Ак. Наук СССР, **89**, 1015(1953).

[80] Брукер, А. Б., И Никифорова, Н. М., Ж. Общей Х., **28**, 2407(1958).

[81] Tsuji, K., Kageyama, M., Nakamura, S., *J. Pharm. Soc. Japan*, **74**, 1180(1954).

[82] 同[10], p. 1333.

[83] Jones, E. R. H., Mann, F. G., *J. Chem. Soc.*, 401 (1955).

[84] Гигаури, Р. Д., и др., Сообщей Акад Наук Груз. СССР, **133**(3), 569(1989).

[85] Wells, R. L. et al., *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Reld. Elem.*, **57**(1～2), 1(1991).

[86] Muetterties, E. L. et al., *Inorg. Chem.*, **3**, 1298(1964).

[87] Wittig, G., Torssell, K., *Acta. Chem. Scand.*, 7, 1293 (1953).

[88] Каман, Г., Кхисамова, Ж. Л., Ж. Общей Х., 26, 411 (1956).

[89] Каман, Г., Кхисамова, Ж. Л., Ж. Общей Х., 26, 125 (1956).

[90] Каман, Г., Кхисамова, Ж. Л., Ж. Общей Х., 24, 816 (1954).

[91] Каман, Г., Кхизамова, З. Л., Докл. Ак. Наук. СССР, **105**, 489(1955).

[92] Palmer, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 3023(1923); *CA*, **34**, 4726(1940).

[93] Baudler, M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 123(1981).

[94] US 2646440(1953), Kary, R. M. (American Smelting & Refining Co.); *CA*, **48**, 7049g(1954).

[95] Shen, Y. C. et al., *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4425(1984).

[96] Hang, Y. Z. et al., *Tetrahedron Lett.*, **26**(52), 6447 (1985).

[97] Bansal, R. K., Sharma, S. K., *J. Organometal. Chem.*, **309**, 149(1961).

[98] Wang, J. C. Li. et al., *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4583 (1986).

[99] 黄耀曾、丁维钰、郑焕盛，化学学报，(31)，38(1965)。

[100] 黄耀曾等，化学学报，(26)，215(1978)。

[101] 黄耀曾等，化学学报，(39)，348(1981)。

[102] 黄耀曾等，化学学报，(38)，185(1980)。

[103] Huang, Y. Z. et al., *Synthesis*, 57(1985).

[104] Hang, Y. Z. et al., *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6447(1985).

[105] Wang, Y. F. et al., *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4583(1986).

[106] 陶文田等，武汉大学学报(自然科学版)，(2)，63(1984)。

[107] 陶文田、李家珍，高等学校化学学报，7(2)，141(1986)。

[108] 陶文田、璞海 汎，有机化学，(2)，129(1983)。

[109] 陶文田、璞海 汎，化学学报，(43)，391(1985)。

[110] 陶文田、璞海 汎，有机化学，(2)，137(1985)。

[111] 陶文田、璞海泓，化学学报，(44)，467(1985)。
[112] 陶文田、杨廷贤、张银华，高等学校化学学报，**9**(7)，696(1988)。
[113] 陶文田、曾武宗，高等学校化学学报，**12**(5)，625(1991)。
[114] 陶文田、刘继德，武汉大学学报(自然科学版)，(4)，77(1992)。
[115] 陶文田、王学东、曾武宗，化学试剂，**14**(2)，71(1992)。
[116] 陶文田、胡光明，化学试剂，**1**，15(1983)；**4**(4)，197(1982)；**6**(4)，207(1984)。
[117] Henry, M. C., Wittig, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 563(1960).
[118] Trippett, S., Walker, M. A., *J. Chem. Soc.*, C. 1114(1971).
[119] Qusset, J. B., Mioskowski, C., Solladie, G., *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4419(1983).
[120] Shen, Y. C. et al., *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4425(1984).
[121] Kendurkar, P. S., Tewari, S., *J. Organomet. Chem.*, **108**, 175(1976).
[122] 旷富贵等，有机化学，**8**(4)，334(1988)。
[123] 陶文田、曾武宗，高等学校化学学报，**12**(5)，625(1991)。
[124] 陶文田等，化学试剂，**15**(4)，193(1993)。
[125] 周显宏、陶文田，武汉大学学报(自然科学版)，(4)，61(1994)。
[126] Shen, Y. C. et al., *Synthesis*, 65(1987).
[127] Blicke, F. F., Smith, F. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2946(1930).
[128] Thayer, T. S., *J. Chem. Ed.*, **43**, 594(1966).
[129] Кокорев, Г. И. и др., Ж. Общей Х., **58**(4), 836(1988).
[130] Grinberg, E. E. et al., *Vysokochist. Veshchestva*, **2**, 83(1987); *CA*, **108**, 204725y(1988).
[131] 同[10]，p. 1328.
[132] Камаи, Г., Кузмин, К. И., Ж. Общей Х., **24**, 128(1954).
[133] Камаи, Г., Хадаёва, Н. А., Докл. АК. Наук, СССР, **95**, 81(1954).
[134] Ang, H. G. et al., *J. Mol. Struct.*, **268**(4), 389(1992).
[135] US 2631158(1953), Vaughan, J. R..
[136] Irgolic, K., Zingaro, R. A., Smith, M. R., *J. Organometal. Chem.*, **6**, 17(1966).
[137] Palmer, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 3023(1923); *CA*, **34**, 4726(1940).
[138] Emeleus, H. J., Haszeldine, R. N., Paul, R. C., *J. Chem. Soc.*, 881(1954).
[139] SU 1558925(1990), Kokorev, G. I. et al. (Kazanstate Pedagogical Institute); *CA*, **113**, 115572g(1990).
[140] Pwlmer, C. S., Adms, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1356(1922).
[141] Meister, L., Bruning, *Chem. Abstr.*, **6**, 3164(1912).
[142] Крафт, М. Я., Аграхина, Е. Б., Зытима, Е. Н., Докл. Ак. Наук. СССР, **99**, 259(1954).
[143] Peyron, L., *Bull. Soc. Chim., France*, 727(1954).
[144] JP 1279(1953), Uematsu, K., Nakaya, I..
[145] Pascal, M. P., *Bull. Soc. Chim.*, **41**(33), 171(1961).
[146] Johnson, A. W., *J. Org. Chem.*, 183(1960).
[147] Камаи, Г., Кузмин, К. И., Реферат. Ж. Х., 528(1955).
[148] Christiansen, W. G., Norton, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2188(1923).
[149] Jacobs, W. A., Heidelberger, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1590(1919).
[150] 《防火检查手册》编辑委员会编，《化学危险品手册》，1063页，上海科学技术出版社，上海，1983年。
[151] 同[10]，p. 1346.
[152] Z. 马钦科著，郑用熙等译，《元素的分光光度测定》，122页，地质出版社，北京，1983年。
[153] Pettine, M. et al., *Metodi Anal. Acque*, **8**(1), 3(1988).
[154] Momplaisir, G. M. et al., *J. Agric. Food. Chem.*, **39**(8), 1448(1991).
[155] Baliah, V. et al., *J. Indian. Chem., Soc.*, **67**(5), 430(1990).
[156] Srivastava, D. K. et al., *Inorg. Chem.*, **29**(18), 3502(1990).
[157] Sobolev, A. N. et al., *J. Organomet. Chem.*, **22**, 3421(1983).
[158] Blom, R. et al., *Acta Chem. Scand. Sera.*, **37**, 595(1983).
[159] Geoffroy, M., *Helv. Chim. Acta*, **66**, 76(1983).

基本参考文献

1. 罗明泉、俞平编，《常见有毒和危险化学品手册》，中国轻工业出版社，北京，1992年。
2. 化学工业部天津化工研究院编，《化工产品手册》，化学工业出版社出版，北京，1989年。
3. 黄耀曾、钱长涛等编著，《金属有机化合物在有机合成中的应用》，上海科学技术出版社，上海，1990年。
4. 陶文田、黎心懿编著，《现代化学试剂手册·第五分册·金属有机试剂》，化学工业出版社，北京，1992年。
5. Herbert, C., "Handbook of Organometallic Compounds", London, 1961.
6. 《防火检查手册》编辑委员会编，《化学危险物品手册》，上海科学技术出版社，上海，1983年。

shenleng jishu

深冷技术 Cryogenic Technology

刘芙蓉 西安交通大学化学工程系

1. **低温技术原理** …… 190
1.1. 相变制冷 …… 190
1.2. 实际气体的绝热节流 …… 190
1.2.1. 微分节流效应与积分节流效应 …… 190
1.2.2. 等温节流效应 …… 191
1.3. 气体等熵膨胀 …… 191
1.3.1. 等熵膨胀效应 …… 191
1.3.2. 等熵膨胀制冷量 …… 192
1.3.3. 节流与等熵膨胀的比较 …… 192
1.4. 绝热放气与绝热退磁 …… 192
1.4.1. 绝热放气 …… 192
1.4.2. 绝热退磁 …… 192
2. **气体液化循环** …… 193
2.1. 气体液化的理论循环 …… 193
2.1.1. 循环组成 …… 193
2.1.2. 液化理论最小功 …… 193
2.1.3. 气体液化的实际循环 …… 193
2.2. 节流循环 …… 194
2.2.1. 一次节流循环 …… 194
2.2.2. 带预冷的一次节流循环 …… 194
2.3. 带膨胀机的液化循环 …… 195
2.3.1. 中压膨胀循环 …… 196
2.3.2. 高压膨胀循环 …… 197
2.3.3. 低压膨胀循环 …… 198
2.4. 天然气液化循环 …… 198
2.4.1. 复叠式制冷液化循环 …… 198
2.4.2. 混合制冷剂制冷的液化循环 …… 198
2.5. 氢、氦液化循环 …… 199
2.5.1. 氦液化循环 …… 199
2.5.2. 氢液化循环 …… 201
3. **低温制冷循环** …… 203
3.1. 闭式循环制冷机 …… 203
3.1.1. 斯特林制冷循环与制冷机 …… 203
3.1.2. 维勒米尔制冷循环与制冷机 …… 204
3.1.3. 吉福特-麦克马洪及索尔文制冷机 …… 205
3.1.4. 布雷顿制冷循环与制冷机 …… 206
3.1.5. 稀释制冷机 …… 206
3.2. 磁性制冷机 …… 207
4. **低温装置的主要设备** …… 209
4.1. 低温膨胀机 …… 209
4.1.1. 活塞式膨胀机 …… 209
4.1.2. 透平膨胀机 …… 210
4.1.3. 膨胀机的绝热效率 …… 210
4.2. 低温换热器 …… 210
4.2.1. 低温传热及其计算的特点 …… 211
4.2.2. 对低温换热器的要求 …… 211
4.2.3. 类型 …… 211
4.3. 低温分离设备 …… 211
4.3.1. 低温流体热物性数据计算 …… 211
4.3.2. 低温吸附器 …… 212
4.3.3. 低温精馏塔 …… 212
4.3.4. 洗涤塔 …… 212
4.3.5. 分凝器 …… 212
4.3.6. 冷凝蒸发塔 …… 213
4.3.7. 大型色谱分离器 …… 213
4.4. 低温液体的贮运 …… 214
4.4.1. 低温容器的典型结构 …… 214
4.4.2. 低温容器设计要点 …… 214
4.4.3. 低温液体的管道输送 …… 215
4.4.4. 低温液体输送泵 …… 215
4.4.5. 安全 …… 215
5. **应用** …… 216
5.1. 石油气分离装置 …… 216
5.2. 液化天然气及液化石油气分离装置 …… 221
5.2.1. 基本负荷型天然气液化装置 …… 222
5.2.2. 高峰负荷型天然气液化装置 …… 224
5.3. 空气分离装置 …… 225
5.4. 稀有气体制取装置 …… 227
5.4.1. 氩的提取 …… 227
5.4.2. 氖、氦的提取 …… 227
5.4.3. 氪、氙的提取 …… 227
5.4.4. 其他气体中提取稀有气体 …… 227

参考文献…… 228
基本参考文献…… 229

深冷技术，在近代科学技术中常称作低温技术(cryogenic technology)，它是制冷技术的一部分。制冷与低温技术均是用人工制冷的方法，获得并保持低于环境的温度。根据系统工作温度的不同，又有普通制冷（简称普冷）和深度制冷（简称深冷或低温）之分。低温技术涉及的温度范围，英、美通常指－150℃（即123K）以下，这是由于像 H_2、He、N_2 和 O_2 等所谓的“永久气体”，其常压沸点均在－150℃以下，而德国用甲烷的液化温度－120℃。实际应用中，深、普冷的温度界限并不十分严格，如多组分气体分离中，只要是采用先将气体液化，再进行分离，习惯上也划到深冷范畴。

低温技术始于19世纪末。1895年，德国林德(Linde)设计了第一台空气分离（简称空分）装置，并于1903年商业化。随后又出现了其他原料气的分离设备。1921年，美国建立了第一个商业性的液化天然气和回收氦的工厂。30年代，焦炉气和水煤气分离设备相继出现。60年代，英国采用带液透平膨胀机制成天然气深冷法回收轻烃装置。80年代，美国 Black Harley 国家实验室建造 Isabelle 氦液化器，在4.6K下液氦产量为11000L/h[1]，是当今世界上较大的氦液化器之一。80年代，用原子核自旋转的核绝热去磁获得的最低温度为 10^{-10}K。

中国深冷技术1949年后才开始发展，经过40多年的努力，现在已形成自己设计制造标准状态下的20～30000m³/h 空气分离，(50～1200)×10³m³/d 天然气分离设备及各种低温液体贮槽、槽车和汽化设备的产品系列，已在多种大型空分装置上实现5种稀有气体(氩、氖、氪、氙和氡)的全提取。杭州制氧机研究所等单位联合设计生产的“等温吸附法分离氖、氦”、“大型色谱法制备高纯度氪、氙”设备，四川简阳空气分离设备厂研制的LTQ-20000型油田气深冷分离设备，西南化工研究院研制的变压吸附(PSA)分离设备，均代表了中国深冷技术的发展水平。

从60年代初，中国还相继研制出多种类型的低温制冷机，并在科研和宇航部门得到应用。

低温技术应用范围：(1) 气体液化，主要指氢、氖、氮、甲烷等气体的液化；(2) 多组分气体分离，主要指天然气、石油气、焦炉气、合成氨尾气等的分离；(3) 空气分离，包括制取各种纯度的氧、氮及稀有气体；(4) 低温环境的建立，如空间环境的模拟等。

1. 低温技术原理

获得低温的方法可分物理法与化学法，低温技术中多用物理法，其中应用最多的是相变制冷与气体绝热膨胀制冷。此外，还有绝热放气、绝热退磁及氦稀释制冷等。

1.1. 相变制冷

相变制冷主要指液体气化制冷。

(1) 气化潜热　任何液体气化时都产生吸热效应。恒压下单位质量的饱和液体气化时所吸收的热量叫气化潜热 r，kJ/kg。气化潜热与压力有关。压力提高，r 减小；当达到临界压力 p_c 时，气、液相界限消失，r 等于零。气化潜热按下式计算

$$r=h''-h'=T(S''-S') \tag{1}$$

式中　h''，h'——饱和气体、液体的焓；

S''，S'——饱和气体、液体的熵；

T——液体气化时的温度，K。

(2) 单位制冷量　单位质量液体气化时吸收的热量为单位制冷量 q_0，kJ/kg。单位质量湿蒸气中含饱和蒸气的数量为干度 x。q_0 不仅与 r 有关，而且与 x 有关。q_0 可用下式表示

$$q_0=r(1-x) \tag{2}$$

由上式可见，r 愈大，x 愈小，q_0 愈大。

1.2. 实际气体的绝热节流

实际压缩气体通过节流阀（或称膨胀阀），压力突然降低，同时不对外作功，也不与外界换热，可看作绝热过程，故称绝热节流（简称节流）。

根据热力学第一定律，节流前、后焓值 h_1、h_2 相等。

实际气体节流前、后，一般温度产生变化，这种现象叫焦耳-汤姆逊效应(Joule-Thomson effect)，简称焦-汤(J-T)效应。

1.2.1. 微分节流效应与积分节流效应

(1) 微分节流效应　节流时，微小压力变化所引起的温度变化称微分节流效应 α_h，K/kPa，

$$\alpha_h=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \tag{3}$$

由热力学基本关系可导出 α_h 与节流前气体的 p、V、T 之间的关系式

$$\alpha_h=\frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V\right] \tag{4}$$

式中　C_p——气体的定压比热容，kJ/(kg·K)。

对理想气体，由于 $PV=RT$，由式(4)得 $\alpha_h=0$，即理想气体节流前后温度不变。

对实际气体，由式(3)知有3种情况：

a. $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p>V$ 时，$\alpha_h>0$，节流后温度降低，称为

冷效应；

b. $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V$ 时，$\alpha_h = 0$，节流前后温度不变，称为零效应；

c. $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < V$ 时，$\alpha_h < 0$，节流后温度升高，称为热效应。

准确的 α_h 数值由实验测定。

(2) 转化温度与转化曲线　由式 (4) 知，同一气体在不同状态下进行节流，α_h 值不同。$\alpha_h = 0$ 的点称转化点，相应于转化点的温度，称转化温度 T_r。由转化点组成的曲线，称转化曲线。图 1 所示为氮的转化曲线。由图可见，在转化曲线内，气体节流后产生冷效应；在转化曲线外，节流后产生热效应；在转化曲线上，节流后产生零效应。同时，压力不同，相应转化温度不同；同一压力下相应有两个转化温度：一个下转化温度 T_r'，一个上转化温度 T_r''。与转化曲线相切的等压线相应的压力，称最大转化压力 $p_{r\,max}$。在选择气体参数时，节流前的压力不得超过 $p_{r\,max}$。

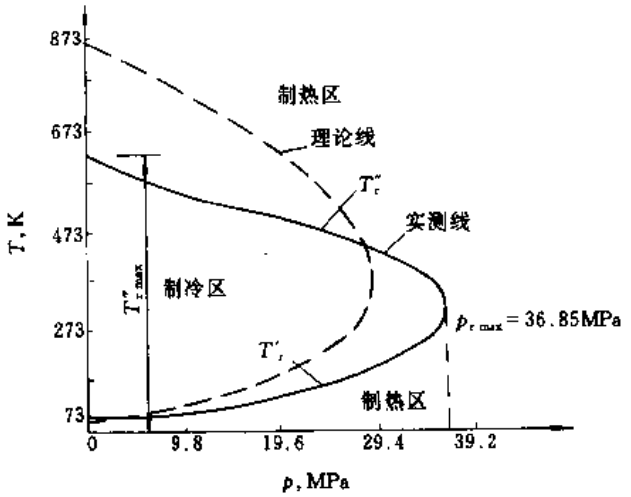


图 1　氮的转化曲线图

当压力趋近于零时的气体上转化温度称最高转化温度 $T''_{r\,max}$，节流前温度高于 $T''_{r\,max}$，不能产生冷效应。$T''_{r\,max}$ 可由 $p=0$ 时范德华方程求出。一些低温气体的 $T''_{r\,max}$ 见表 1。

表 1　一些低温气体的 $T''_{r\,max}$

名称	符号	$T''_{r\,max}$，K	名称	符号	$T''_{r\,max}$，K
氦	^4He	45	一氧化碳	CO	652
氢	H_2	205	氩	Ar	794
氖	Ne	250	氧	O_2	761
氮	N_2	621	甲烷	CH_4	939
空气		603			

由表 1 可见，H_2、^4He、Ne 气体的 $T''_{r\,max}$ 均低于环境温度，为用节流产生冷效应使其液化，必须先将这些气体预冷到它们各自的最高转化温度 $T''_{r\,max}$ 之下才行。

(3)积分节流效应　实际节流时，压力降为一定有限值引起的温度变化 ΔT_h 称积分节流效应，可用下式计算

$$\Delta T_h = T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_h \mathrm{d}p = \alpha_{hm}(p_2 - p_1) \qquad (5)$$

式中　T_1，T_2 ——气体节流前、后的温度，K；

p_1，p_2 ——气体节流前、后的压力，kPa；

α_{hm} ——α_h 从 p_1 到 p_2 的平均值，K/kPa。

1.2.2.　等温节流效应

气体等温压缩前、后的焓差称等温节流效应 ($-\Delta h_T$，kJ/kg)，它表示节流后气体沿等压线 p_2 加热至节流前温度时，可从外界吸取的热量，如图 2 所示。

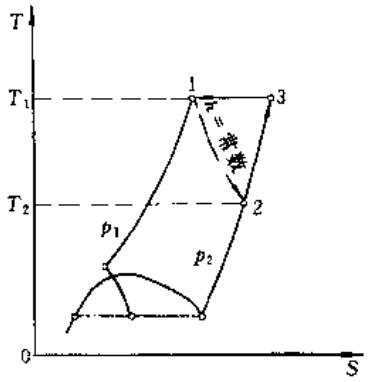


图 2　节流过程示意图

$$-\Delta h_T = h_3 - h_1 = h_3 - h_2 \qquad (6)$$

等温节流效应 $-\Delta h_T$ 与积分节流效应 ΔT_h，K 的关系为

$$\Delta T_h = \frac{-\Delta h_T}{C_{pm}} \qquad (7)$$

式中　C_{pm} ——图 2 中点 2 至点 3 间的平均比热容，kJ/(kg·K)。

1.3.　气体等熵膨胀

压缩气体通过膨胀机进行膨胀，同时对外作功，若过程是可逆的，则是等熵膨胀过程。膨胀后气体温度降低并产生冷量。

1.3.1.　等熵膨胀效应

气体进行等熵膨胀时，由于压力变化引起温度的变化，称等熵膨胀效应。

(1) 微分等熵膨胀效应　气体等熵膨胀时，压力的微小变化所引起的温度变化，称微分等熵膨胀效应 α_s，

K/kPa。

$$\alpha_h=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \tag{8}$$

由热力学基本关系，可导出 α_s 与膨胀前 p、V、T 之间的关系

$$\alpha_s=\frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{9}$$

由式(9)知，$C_p>0$，$T>0$，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p>0$，因此，$\alpha_s>0$，即气体等熵膨胀时总是产生冷效应，膨胀后气体总是降温的。

(2) 积分等熵膨胀效应 气体等熵膨胀时，压力变化为有限值而引起温度的变化称积分等熵膨胀效应 ΔT_s，K。

$$\Delta T_s=T_2-T_1=\int_{p_1}^{p_2}\alpha_s\mathrm{d}p \tag{10}$$

对理想气体，等熵膨胀前后温度、压力有如下关系

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{K-1}{K}} \tag{11}$$

由此可得

$$\Delta T_s=T_2-T_1=T_1\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{K-1}{K}}-1\right] \tag{12}$$

式中 K——绝热指数。

由式(12)可知，积分等熵膨胀效应不仅随膨胀比 $\frac{p_2}{p_1}$ 的增大而增大，而且还随膨胀前温度 T_1 的提高而增大。ΔT_s 可用 T-S 图表示（见图 3）。

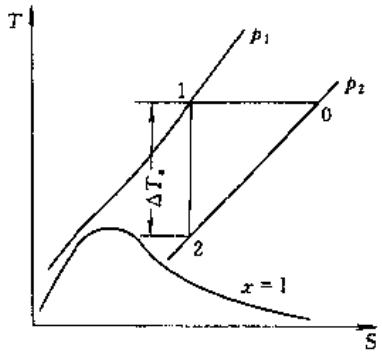


图 3 等熵膨胀过程 T-S 图

1.3.2. 等熵膨胀制冷量

等熵膨胀后的气体状态 2 (T_2，p_2) 复热到等温压缩前的状态 0 (T_1，p_2) 时所制取的冷量（吸热量）定义为等熵膨胀制冷量 q_{0s}，可表示为

$$q_{0s}=h_0-h_2=(h_0-h_1)+(h_1-h_2)=-\Delta h_T+W_e \tag{13}$$

式中 W_e——等熵膨胀作的外功，kJ/kg。

由式(13)可见，气体等熵膨胀制冷量等于等温节流效应 $-\Delta h_T$ 与膨胀功 W_e 之和。

1.3.3. 节流与等熵膨胀的比较

由式(4)和式(9)可导出

$$\alpha_s=\alpha_h+\frac{V}{C_p} \tag{14}$$

因为上式中 $V>0$，$C_p>0$，则 $\frac{V}{C_p}>0$，所以 $\alpha_s>\alpha_h$。如从同一状态膨胀到相同终压，与节流相比，等熵膨胀不仅温降大，产冷量大，而且还可回收一部分膨胀功。

由式(14)变形可得

$$\frac{\alpha_h}{\alpha_s}=1-\frac{V}{C_p} \tag{15}$$

上式说明 α_h 与 α_s 的比值是 V、C_p 的函数，而 V、C_p 与 T、p 有关：当压力较低、温度较高时，V 大 C_p 小，α_s 比 α_h 大得多；当压力增高、温度降低时，V 变小而 C_p 变大，α_s 将趋近于 α_h；在临界点处，由于 C_p 趋于无穷大，α_s 近似等于 α_h。

一般来说，在过热区，气体节流比气体等熵膨胀的温降与制冷量都小得多，加上某些低温气体转化温度低，节流前还得预冷，因此，采用气体等熵膨胀较有利；在低温区，特别是在气、液两相区，α_s 与 α_h 很接近，加上两相区膨胀机结构复杂、效率低，故采用绝热节流较有利。可见，节流和膨胀两个过程在低温技术中都有应用。

1.4. 绝热放气与绝热退磁

1.4.1. 绝热放气

刚性容器的绝热放气过程是一个降温过程。放气前，刚性容器内气体温度 T_1，压力 p_1，质量 m_1，kg；放气后压力降低到 p_2，质量减少到 m_2，若容器内气体为理想气体，且处于准静态过程，则放气后温度 T_2 和剩余质量 m_2 可分别表示为

$$T_2=T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{K-1}{K}} \tag{16}$$

$$m_2=m_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{K-1}} \tag{17}$$

由上两式可见，放气终了的压力越低，放气后达到的温度也越低；气体绝热指数 K 值愈大，放气后达到的温度也愈低，且剩余气体量 m_2 也愈大。

绝热放气与等熵膨胀过程的基本区别是前者为变质量过程。

1.4.2. 绝热退磁

图 4 是绝热退磁制冷过程的示意图。它由两个过程组成（即在初温 T_i 下的等温磁化过程$\overline{AB}$及绝热退磁过程$\overline{BC}$）。绝热退磁终了，温度降到 T_f。T_f 可用下式计算

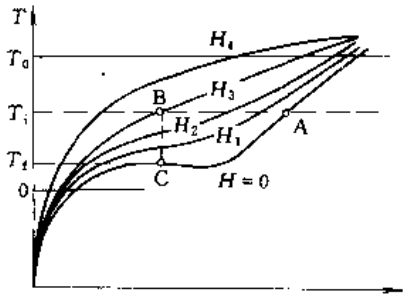


图 4　绝热退磁制冷示意图

$$T_f=\left[T_1^2-\frac{C_c}{C_H}(H_1^2-H_0^2)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{18}$$

式中　C_c ——居里常数；

C_H ——定场强比热容，kJ/(kg·K)，相当于气体的定压比热容 C_p；

H_0，H_i ——等温磁化前、后的磁场强度，kA/m。

由上式可见，降低初温 T_i 及磁场强度 H_i 或提高 H_0，均可降低终温 T_f。

2. 气体液化循环

气体液化循环的功用是使天然气、空气、氧、氮、氢、稀有气体和某些混合气体转变为液态，以获得液化气体。

只有将气体的温度降到临界温度以下才能液化。一般低温流体的临界温度远比环境温度低，欲使这些气体液化必须用人工制冷。气体液化循环就是用一系列热力过程组成，且以消耗功为代价的人工制冷循环，它将流体冷却到需要的低温，并补偿系统的冷量损失，维持低温。气体液化循环中，气体既是制冷剂，本身又被液化。

化学工业中实用的气体液化循环有 3 种：(a)以气体节流为基础的节流循环；(b)以等熵膨胀和节流为基础的带膨胀机循环；(c)以减压蒸发为基础的复迭式制冷循环。此外，还有气体回热式制冷循环等。

2.1. 气体液化的理论循环

气体液化的理论循环消耗的功最小，故可作为各种液化循环的比较标准。

2.1.1. 循环组成

图 5 为气体液化理论循环的 T-S 图，它由可逆等温压缩和可逆等熵膨胀过程，相应的系统由压缩机、膨胀机和贮液器组成。

被液化的 1kg 气体由环境状态 1 可逆等温压缩到状态 3，再可逆等熵膨胀到状态 0（饱和液体状态），温度由 T_1 降到 T_0，相应的焓差 (h_1-h_0) 即为气体液化时取出的热量，也就是液化时需要的制冷量 q_0，即

$$q_0=h_1-h_0 \tag{19}$$

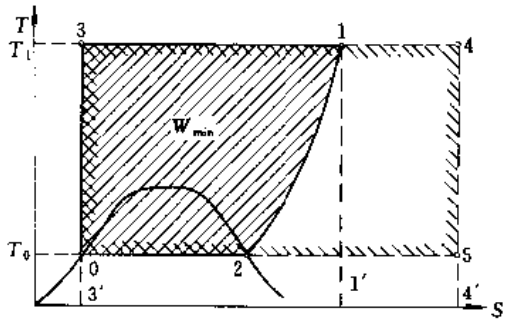


图 5　气体液化理论循环

2.1.2. 液化理论最小功

由于组成理论循环的各过程均为可逆过程，所以液化气体消耗的功最小，称气体液化的理论最小功 W_{min}，kJ/kg。

$$W_{min}=T_1(S_1-S_0)-(h_1-h_0) \tag{20}$$

上式表明，气体液化理论最小功仅与液化气体的性质及初、终状态有关，而与过程路径无关。如图 5 所示，无论是将被液化气体从初态 1 沿等温线先压缩到 3 点，再等熵膨胀到 0 点的 1-3-0 过程，还是由 1 沿等压线 1-2-0 冷却到终态 0 点，消耗的理论功均等于理论最小功 W_{min}，即图中 1-3-0-2-1 所围成的面积。

2.1.3. 气体液化的实际循环

气体液化的实际循环中，由于过程的不可逆性，所消耗的实际功 W_{pr} 比图 5 所示的理论最小功大，即

$$W_{pr}=W_{min}+T_1\Delta S \tag{21}$$

式中　$T_1\Delta S$ ——由过程不可逆性增加的功。

表 2　一些气体液化时的参数

名称	q_0 kJ/kg	W_{min} MJ/kg	W_{pr} MJ/kg	η %
空气	427.76	0.738	4.32～6.48	15～20
氮	433.01	0.792	4.32～6.48	15～20
氧	406.27	0.6372	3.6～5.4	15～20
氩	274.86	0.4824	2.88～3.6	15～20
氖	367.96	1.332	12.60～19.80	10
氦(^{4}He)	1561.33	6.84	57.6～115.2	7～10
氢	3948.41	11.916	79.2～151.2	8～15
甲烷	913.79	1.1052	2.16～3.6	30～50
丙烷	530.56	0.144	0.36	50
乙烯	666.57	0.4284	1.08	50

注：$T_1=300$K，$p_1=101.3$kPa。

气体液化时需要的制冷量 q_0 与消耗的实际功 W_{pr} 之比，称制冷系数 ε，即

$$\varepsilon=\frac{q_0}{W_{pr}} \tag{22}$$

液化理论最小功 W_{min} 与消耗的实际功 W_{pr} 之比，称实际液化循环的热力学效率 η，即

$$\eta=\frac{W_{min}}{W_{pr}}\times 100\% \tag{23}$$

一些气体液化时的 W_{min}，q_0，W_{pr} 及 η 的数值见表 2[23]。

2.2. 节流循环

2.2.1. 一次节流循环

一次节流循环是指用低温逆流式换热器经一次节流而使气体液化的循环。1895 年德国林德和英国汉普逊(Hampson)分别提出一次节流液化循环，故也称简单林德-汉普逊循环，其流程及 T-S 图见图 6。

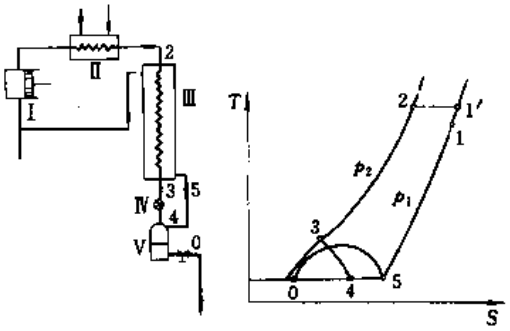


图 6 一次节流循环的流程图及 T-S 图
I—压缩机；II—水冷却器；III—换热器；
IV—节流阀；V—贮液器

(1) 循环组成 一次节流液化循环由压缩机、水冷却器、换热器、节流阀和贮液器组成。

被液化的气体在环境状态点 1′ (T_1，p_1) 经压缩机 I 压缩至高压 p_2，并由水冷却器 II 冷却至常温 T_2 后，在换热器 III 被返流的冷气体冷却至 3 点，由节流阀 IV 膨胀到 p_1，进入贮液器 V。节流后产生的液体（点 0）自贮液器导出作产品；未液化的气体（点 5）返回换热器 III 冷却高压气体。理想情况下，返流气体复热到状态 1′，完成一个气体理论液化循环。

(2) 循环性能指标 一次节流液化循环的性能指标主要有液化系数 Z，制冷量 q_0，循环单位能耗 W_0 及制冷系数 ε 等。性能指标的计算以压缩 1kg 气体为基准，能得到的液化量 Z 称液化率或液化系数。由图 6 示点划线系统的热量平衡式

$$1\times h_2=Zh_0+(1-Z)h_{1'} \tag{24}$$

得液化系数

$$Z=\frac{h_{1'}-h_2}{h_{1'}-h_0}=\frac{-\Delta h_T}{h_{1'}-h_0} \tag{25}$$

循环的单位制冷量

$$q_0=Z(h_{1'}-h_0)=-\Delta h_T \tag{26}$$

获得 1kg 液化气体需要消耗的功称单位能（功）耗 W_0，它可表示为

$$W_0=\frac{W}{Z} \tag{27}$$

式中 W——加工 1kg 气体循环消耗的功，kJ/kg。

循环的制冷系数 ε 为

$$\varepsilon=\frac{q_0}{W}=\frac{Z(h_{1'}-h_0)}{W} \tag{28}$$

实际的一次节流液化循环的组成与理论循环相同，只是存在以下几个不可逆损失：压缩机工作过程的不可逆损失；换热器中不完全热交换损失 q_2，使返流气体只能复热到 T_1（见图 6）及环境介质传给系统的热量引起的冷量损失，称跑冷损失 q_3。实际一次节流液化循环的性能指标相应为 Z_{pr}、$q_{0,pr}$、$W_{0,pr}$ 及 ε_{pr} 等，可分别计算如下：

$$Z_{pr}=\frac{(h_{1'}-h_2)-(q_2+q_3)}{h_{1'}-h_0}=\frac{-\Delta h_T-\sum q}{h_{1'}-h_0} \tag{29}$$

$$q_{0,pr}=Z_{pr}(h_{1'}-h_0)=-\Delta h_T-\sum q \tag{30}$$

$$W_{0,pr}=\frac{W_T}{\eta_T}=\frac{RT\ln\frac{p_2}{p_1}}{\eta_T} \tag{31}$$

$$\varepsilon_{pr}=\frac{q_{0,pr}}{W_{0,pr}}=\frac{\eta_T(-\Delta h_T-\sum q)}{RT\ln\frac{p_2}{p_1}} \tag{32}$$

式中 W_T——压缩 1kg 气体的等温压缩功，kJ/kg；

η_T——压缩机的等温效率；

R——通用气体常数，kJ/(kg·K)。

(下标 pr 表示实际循环)

(3) 参数分析 影响一次节流液化循环性能指标的主要参数有高压压力 p_2，初压 p_1 和高压气体进换热器 III 的温度 T_2。p_2 对性能指标的影响见图 7。p_2 增大，$-\Delta h_T$、Z_{pr} 及 ε_{pr} 均增大，$W_{0,pr}$ 降低，当 p_2 超过一定值时，才能得到液化气体；p_1 同 ε 和 p_2 的关系见图 8，T_2 与 $-\Delta h_T$ 的关系见图 9，由图可知，p_2 的最佳值约为 20MPa。另外，适当提高初压 p_1 可提高理论制冷系数 ε；降低气体进换热器的温度 T_2，可使等温节流效应 $-\Delta h_T$ 显著增加，从而使液化系数 Z 增大。降低 T_2 正是改进一次节流循环，即采用带预冷的节流循环的原因所在。

2.2.2. 带预冷的一次节流循环

带预冷的一次节流液化循环的流程图及 T-S 图见图 10。

(1) 循环组成 有预冷的一次节流液化循环由压缩

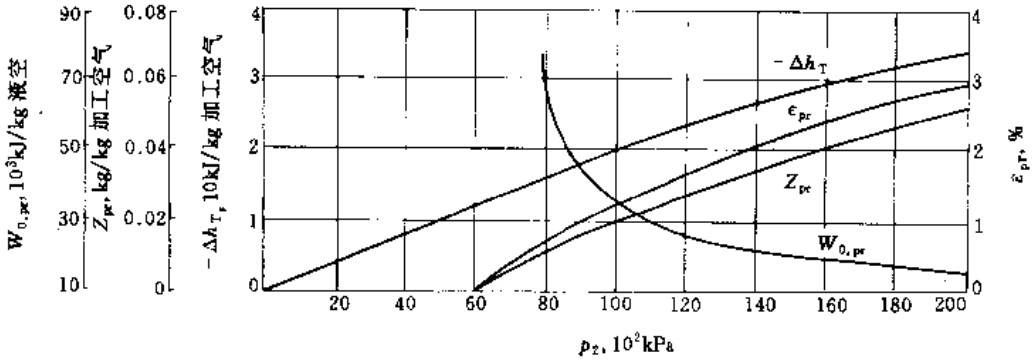


图 7　一次节流液化循环的特性

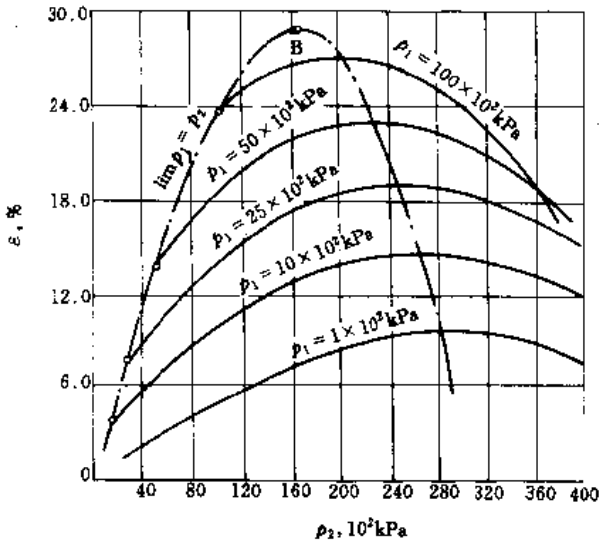


图 8　节流循环的 ε-p_1-p_2 关系图

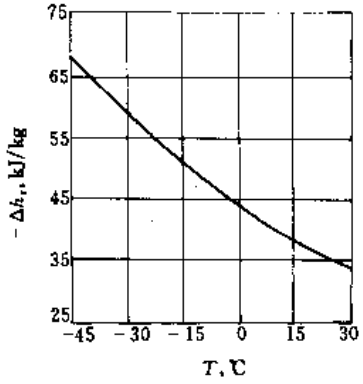


图 9　换热器热端温度与 $-\Delta h_T$ 的关系

机 0、预换热器 Ⅰ、主换热器 Ⅱ、制冷设备的蒸发器 Ⅲ、节流阀 Ⅳ 及气液分离器 Ⅴ 组成。

(2) 循环性能指标　对图 10 所示的热力系统 CDEF 列热平衡方程式

$$(1-Z_{pr})h_8+Z_{pr}h_0=h_4+q_3' \tag{33}$$

得液化系数 Z_{pr} 及制冷量 $q_{0,pr}$ 为

$$Z_{pr}=\frac{-\Delta h_T+q_{0c}-(q_2'+q_3')}{h_{1'}-h_0}=\frac{-\Delta h_{T_4}-(q_2'+q_3')}{h_8-h_0} \tag{34}$$

$$q_{0,pr}=Z_{pr}(h_{1'}-h_0)=Z_{pr}(h_8-h_0) \tag{35}$$

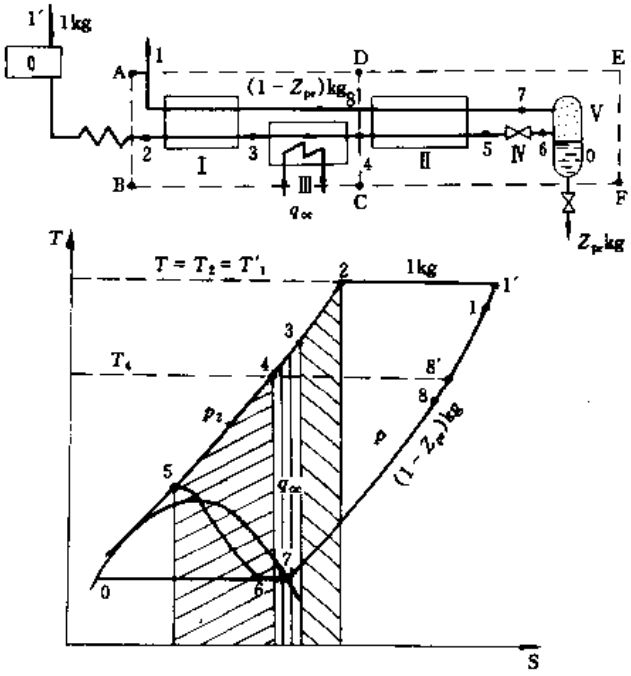


图 10　有预冷的一次节流液化循环流程图与 T-S 图

式中　q_{0c}——预冷设备输入冷量，kJ/kg；

q_3——系统跑冷损失，$q_3=q_3'+q_3''$，kJ/kg；

q_2'，q_2''——换热器 Ⅰ、Ⅱ 的不完全换热损失，kJ/kg。

图 11 示出有预冷的一次节流液化循环的 p_2 与性能指标的关系，与图 7 比较看出，有预冷循环的 Z_{pr}、ε_{pr} 比无预冷循环大，而单位能耗 $W_{0,pr}$ 小，而且它还可使转化温度较低、无预冷的一次节流循环不能液化的气体（如氖、氢、氦等）液化。所以，有预冷的节流循环虽部分为效率更高的液化循环取代，但在焦炉气分离及中、小型 H_2、Ne、He 液化装置中仍在采用。

为提高一次节流液化循环的经济性，还采用带中间压力的二次节流液化循环，但因流程复杂，设备多，实际应用受到一定限制。

2.3.　带膨胀机的液化循环

带膨胀机的液化循环有 3 种：高压、中压及低压膨胀循环。

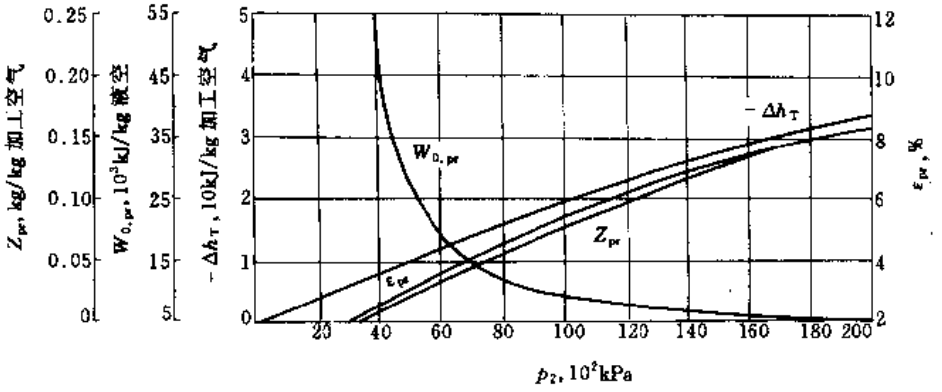


图11 有预冷的一次节流液化循环特性

2.3.1. 中压膨胀循环

1902年，法国的克劳特（Claude）首先实现了带有中压活塞式膨胀机的空气液化循环，故称这种循环为克劳特液化循环，简称克劳特循环。

（1）循环组成 中压膨胀循环的流程图及 T-S 图见图12。它由压缩机Ⅰ，第一、第二、第三换热器Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ，膨胀机Ⅴ，节流阀Ⅵ及贮液器Ⅶ等组成。1kg的加工气体点1（T_1，p_1）由压缩机Ⅰ等温压缩到点2（T_2，p_2），经换热器Ⅱ后分成 Mkg 和（$1-M$）kg 两部分。其中 Mkg 气体经膨胀机Ⅴ膨胀至压力 p_1、温度 T_4 后与返回的冷气一起依次入Ⅲ、Ⅱ换热器，预冷高压气体；另一部分（$1-M$）kg 气体经Ⅲ、Ⅳ换热器后冷却到 T_6（点6），再经节流阀Ⅵ膨胀到压力 p_1，进入贮液器Ⅶ，产生 Zkg 液体（点0）作为产品，未液化的气体依次经各换热器预冷高压气体后返回。

（2）性能指标 克劳特循环的主要性能指标可由整个热力系统的热平衡方程得到

$$\text{液化系数 } Z_{pr}=\frac{-\Delta h_{T_2}+M(h_3-h_4)-\sum q}{h_1-h_0} \tag{36}$$

$$\text{制冷量 } q_{0,pr}=Z_{pr}(h_1-h_0)$$

$$=-\Delta h_{T_2}+M(h_3-h_4)-\sum q \tag{37}$$

$$\text{循环功耗 } W_{pr}=W_c-W_e \tag{38}$$

式中 W_c——压缩机消耗功，kJ/kg $\left(W_c=\dfrac{RT\ln\dfrac{p_2}{p_1}}{\eta_T}\right)$；

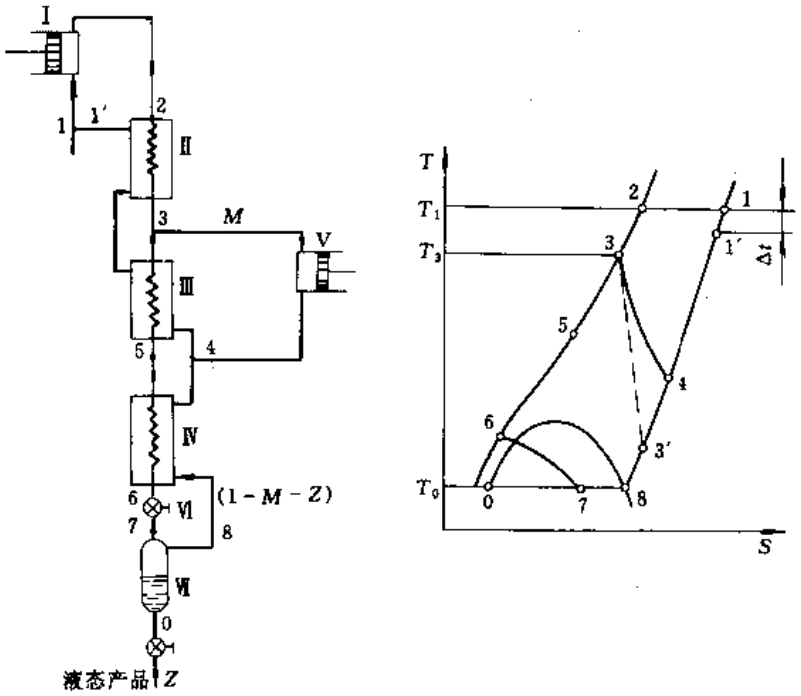


图12 中压膨胀循环的流程图及 T-S 图

Ⅰ—压缩机；Ⅱ—第一换热器；Ⅲ—第二换热器；Ⅳ—第三换热器；Ⅴ—膨胀机；Ⅵ—节流阀；Ⅶ—贮液器

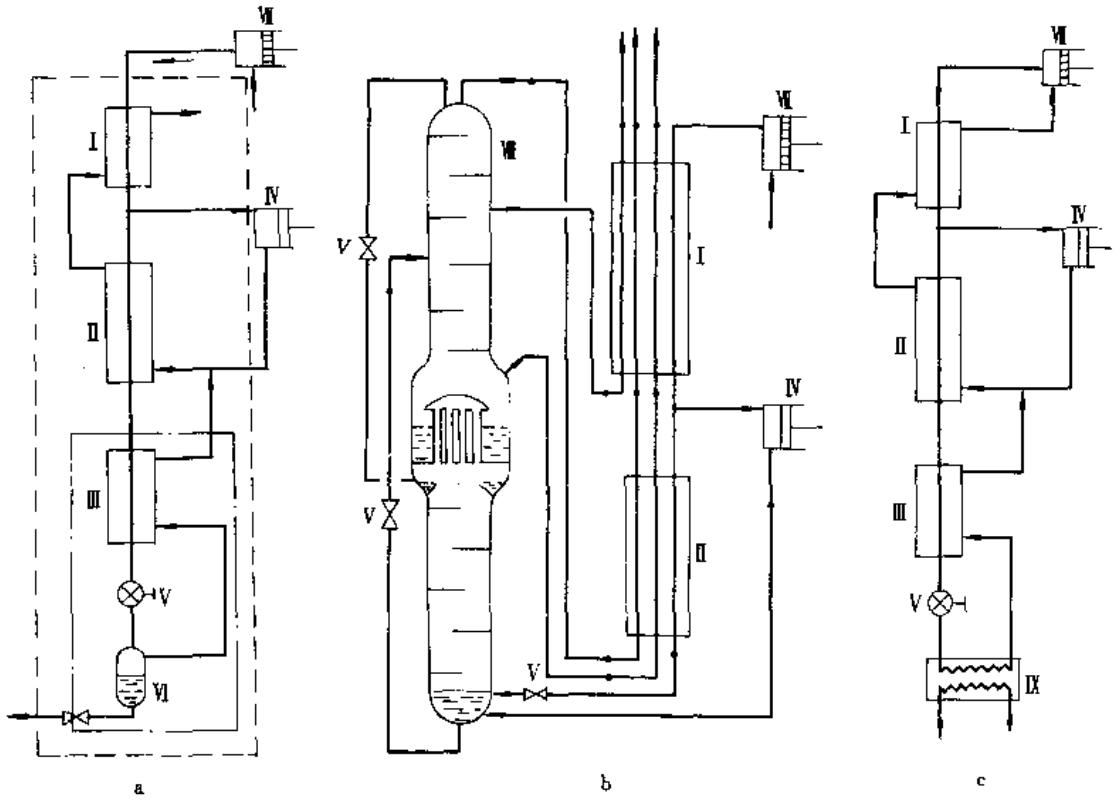


图 13　中压膨胀循环在不同系统中应用示意图

Ⅰ—第一换热器；Ⅱ—第二换热器；Ⅲ—第三换热器；Ⅳ—膨胀机；Ⅴ—节流阀；Ⅵ—贮液器；Ⅶ—压缩机；Ⅷ—精馏塔；Ⅸ—制冷器

W_e ——膨胀机回收功，kJ/kg $[W_e=M(h_3-h_4)\eta_m=M\Delta h_s\eta_s\eta_m]$；

η_s ——膨胀机的绝热效率；

η_m ——膨胀机的机械效率；

Δh_s ——膨胀机的绝热焓降，kJ/kg $[\Delta h_s=h_3-h_{3'}]$；

M ——气体质量，kg/kg。

(3) 参数分析　高压压力 q_2、进膨胀机气量 M 及温度 T_3 是中压膨胀循环的三个重要参数。

M 与 T_3 一定，p_2 增高，等温节流效应 $-\Delta h_{T2}$ 及膨胀机绝热焓降 Δh_s 增大，循环制冷量 $q_{0,pr}$ 增大；p_2 与 T_3 一定，M 增大，膨胀机产冷量 $M(h_3-h_4)$ 增大；但 M 过大，低温返流气量过大，可能导致换热器Ⅰ正常工况破坏；T_3 的影响依中压膨胀循环在不同系统中的应用而不同（见图 13）：对不带预冷的液化系统 a，p_2 一定时，T_3 降低，M 和 Z_{pr} 亦增大，但 T_3 降到一定温度时，换热器正常工况将破坏（即换热器中止返流温差过小）；对气体分离系统 b 和制冷系统 c，T_3 增高后，膨胀机绝热焓降增大，保证换热器正常工作允许的 M 量需减小，由式 (37) 知，这反而导致制冷量 $q_{0,pr}$ 减少，欲保持系统热平衡，p_2 需提高。所以，p_2、M 和 T_3 互相关联，其最佳值必须满足系统热量平衡、换热器的温差合理及功耗小 3 个基本条件。一般这 3 个重要参数的最佳值用经验图或试算法确定。

2.3.2.　高压膨胀循环

德国的海兰特 (Heglandt) 1906 年提出带高压膨胀机的气体液化循环，故称海兰特循环，其流程图及 T-S 图见图 14。

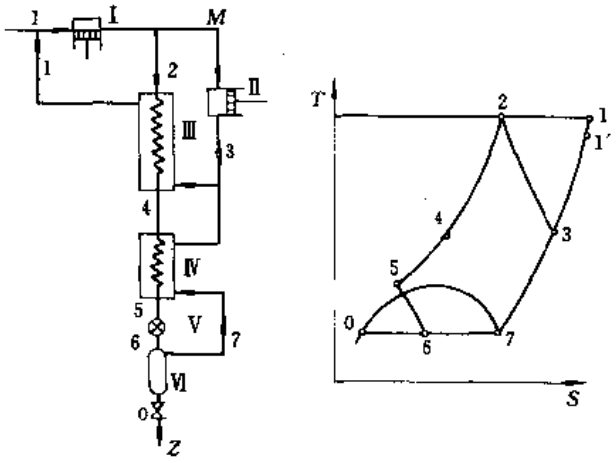


图 14　高压膨胀循环的流程图及 T-S 图

Ⅰ—压缩机；Ⅱ—膨胀机；Ⅲ—第一换热器；Ⅳ—第二换热器；Ⅴ—节流阀；Ⅵ—贮液器

高压膨胀循环是对克劳特循环的改进，只是要求循

环压力较高且进膨胀机的温度较高而已。

高压膨胀循环的性能指标的计算方法同中压膨胀循环，参数之间的相互关系及确定方法也基本相似。

高压膨胀循环常用于小型液氧生产的空分装置、焦炉气分离及甲烷、氖等气体的液化。

2.3.3. 低压膨胀循环

1937年，前苏联的卡皮查（Kapitza）实现了带有高效率透平膨胀机的低压液化循环，故称卡皮查循环，其流程图和*T-S*图见图15。

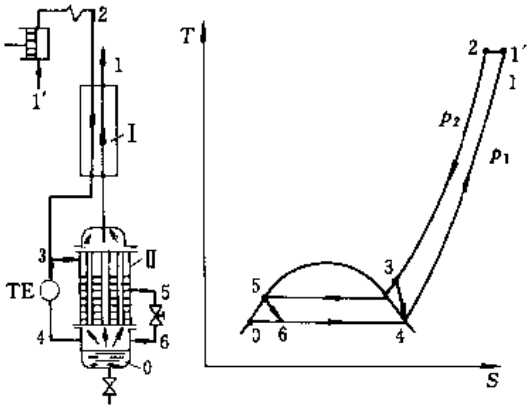


图15 卡皮查液化循环流程与*T-S*图

Ⅰ—换热器；Ⅱ—冷凝器

(1) 循环组成 卡皮查循环主要有透平压缩机、换热器、透平膨胀机、冷凝器及节流阀等组成。

空气在透平压缩机内压缩到$5\times10^2\sim6\times10^2$kPa压力，经换热器Ⅰ冷却后分为两部分：*M*kg进透平膨胀机膨胀到1×10^2kPa压力，温度由T_3降到T_4，然后进入冷凝器Ⅱ的管内。冷却管间的另一部分$(1-M)$kg的空气，本身冷凝成液体，再节流到1×10^2kPa。节流后一部分成为液体作为产品，其余饱和蒸气与膨胀后的冷气汇合，通过冷凝器Ⅱ、换热器Ⅰ复热后排出。

(2) 性能指标 低压膨胀循环也是克劳特循环的特例（仅采用的压力较低），循环性能指标计算方法也基本与克劳特循环相似。

低压膨胀循环的流程简单，采用透平机械，单位能耗小，压力低，不易泄漏，操作也简单，广泛用于大、中型空分装置。

2.4. 天然气液化循环

世界各国的天然气的组成因地而异，通常甲烷含量约在80%以上，还有N_2、$C_2\sim C_5$饱和烷烃及微量He、CO_2、H_2S等。由于天然气液化后的体积只有原来的1/625，因此，大量贮存与远距离运输均需对天然气进行液化。

天然气液化技术始于1914年，1940年美国建成世界上第一座天然气液化装置。从60年代始，天然气液化技术发展迅速。

天然气液化循环主要有3种：复叠式制冷液化循环（又称“逐级式”、“阶式”循环）、混合制冷剂液化循环及带膨胀机的液化循环。

2.4.1. 复叠式制冷液化循环

复叠式制冷液化循环由几个蒸气制冷循环复叠而成。

图16是用于天然气液化的复叠式制冷液化循环的原理流程图，它是由丙烷、乙烯和甲烷为制冷剂的制冷循环复叠而成。净化后的原料天然气在3个制冷循环的冷却器中逐级地被冷却，冷凝液化并过冷，最后用低温泵将液化天然气（LNG）送入贮槽。

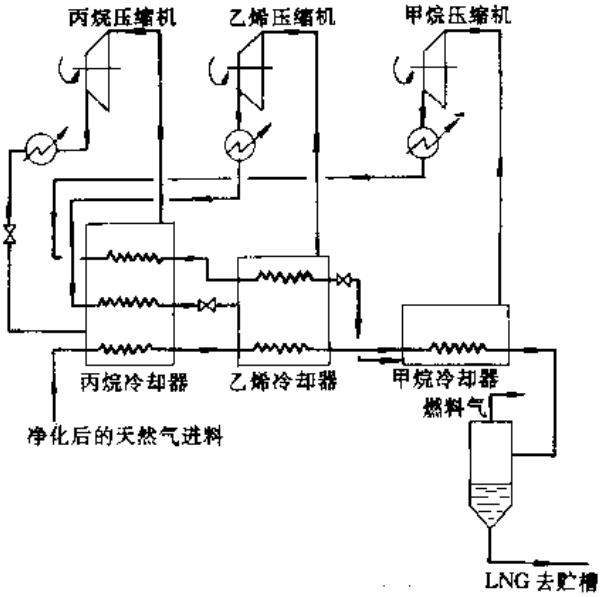


图16 复叠式制冷液化循环原理流程

2.4.2. 混合制冷剂制冷的液化循环

混合制冷剂制冷的液化循环（mixed refrigerant cascade system），简称MRC循环，它是20世纪60年代末发展起来的一种新的、由复叠式液化循环演变而来的制冷循环。

混合制冷剂一般由$C_1\sim C_5$的碳氢化合物和氮等五种以上组分构成，其大致组成见表3。

表3 混合制冷剂大致组成

组分	氮	甲烷	乙烯	丙烷	丁烷	戊烷
体积，%	0～3	20～32	34～44	12～20	8～15	3～8

MRC 循环依制冷剂与原料天然气是否混合，分为开式与闭式两类。

(1) 闭式循环　闭式循环中的制冷循环与原料天然气液化过程完全分开（见图 17）。

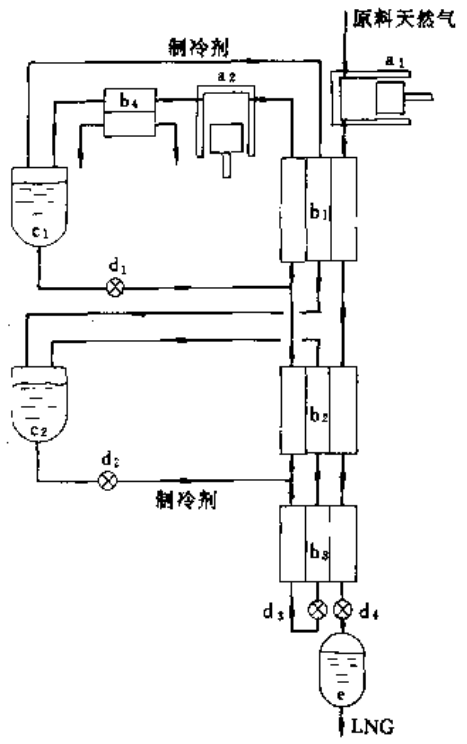


图 17　闭式 MRC 循环

a_1—天然气压缩机；a_2—制冷压缩机；b_1、b_2、b_3—换热器；c_1、c_2—分离器；d_1、d_2、d_3、d_4—节流阀；e—贮液槽

闭式 MRC 循环主要由压缩机、换热器、分离器、节流阀及贮液槽组成。

混合制冷剂在压缩机 a_2 中压缩，经冷却器 b_4 冷却后进入气液分离器 c_1，分离出液相富丙烷经节流阀 d_1 节流，作为三通道换热器 b_1 的冷却剂冷却天然气及来自 c_1 的气相制冷剂；气相制冷剂经 b_1 部分液化后进入气液分离器 c_2。类似地，液相富乙烷经节流阀 d_2 节流作为三通道换热器 b_2 的冷却剂，冷却天然气与来自 c_2 的气相制冷剂（主要是甲烷），富甲烷气体再经节流阀 d_3 节流后返流通过换热器 b_3，并与节流阀 d_2、d_1 节流的制冷剂汇合，依次通过 b_2、b_1，再返回压缩机 a_2 循环压缩；原料天然气经压缩机 a_1 压至 4～5MPa，依次通过换热器 b_1、b_2 和 b_3 逐级冷却后经节流阀 d_4 节流，被液化的液化天然气（LNG）进入贮槽 e。

(2) 开式循环　开式混合制冷剂制冷循环的特点是制冷剂与原料天然气混合在一起。其优点是制冷剂补充方便，但启动时间长，操作困难，有待进一步完善。

2.5.　氢、氦液化循环

2.5.1.　氦液化循环[3~6]

1908 年荷兰的 Kamerlingh Onnes 用液氮及液氢预冷的节流装置首次实现了氦的液化。从 50 年代始，氦液化技术发展到工业规模，特别是 70 年代以来，随着宇宙空间技术、高能物理及超导技术的发展，氦液化技术迅速发展。到 80 年代，世界上已有数千台 0.5L/h～数千L/h 的氦液化装置，最大装置的容量达 11000L/h。

(1) 氦液化循环特点　组织氦液化循环应注意几个特点：

(a) 氦的临界温度很低（5.2014K），是最难液化的气体；

(b) 氦气的最高转化温度为 46K，但约在 7K 以下节流时，才能产生液体，因此，液化氦必须预冷（用液氮、液氢或由膨胀机产生冷量预冷）；

(c) 液氦的正常沸点为 4.22K，要获得如此低温，制冷的能量消耗很大，应提高循环效率；

(d) 氦的气化潜热很小，加上液化温度与环境温度的温差很大，所以，应很好绝热以减少冷损；

(e) 在氦液化时，所有其他气体杂质均已固化，故液化循环应设置可靠的净化系统以防止堵塞。

(2) 主要氦液化循环　主要氦液化循环有：

(a) 带预冷的节流液化循环及 (b) 带膨胀机的液化循环，后者可带或不带预冷，膨胀机可用气体膨胀机，气、液两相膨胀机，或以膨胀喷射器代替膨胀机。

预冷的工质有液氮、液氢，还有固态氮，此外，也有以气体回热式制冷机作预冷的手段。

a. 节流氦液化循环[7]　循环组织如图 18 所示，它是由液氮和液氢预冷的氦节流液化循环。循环的主要性能指标可由液氢槽以下热力系统的热平衡方程求出：

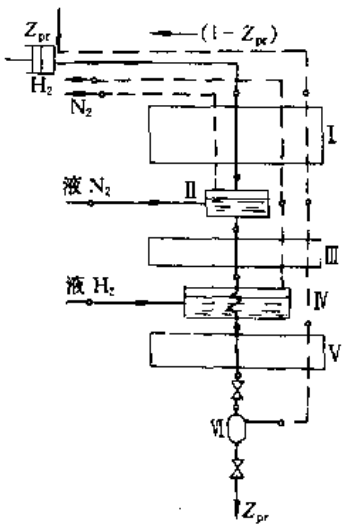


图 18　节流氦液化循环

$$Z_{pr}=\frac{(h_{10}-h_5)-q_3^{V+VI}}{h_{10}-h_0}=\frac{-\Delta h_{T_5}-(q_2^{V}+q_3^{V+VI})}{h_{10}-h_0} \quad (39)$$

上标Ⅴ—换热器Ⅴ；上标Ⅵ 液氮槽。

影响氦液化率的主要参数是节流前的压力 p_3（称工作压力）和预冷温度（指出末级换热器的温度 T_5）。T_5 愈低，节流后得到的液氦愈多。经计算表明，将预冷温度从20K降到14K，液化量将增加两倍；一般节流前压力愈高，液化系数增加，但压力过高，压缩机耗功增加，所以存在最佳压力。图19示出液化率与压力及预冷温度的关系，图20示出不同预冷温度时压力与能耗的关系。

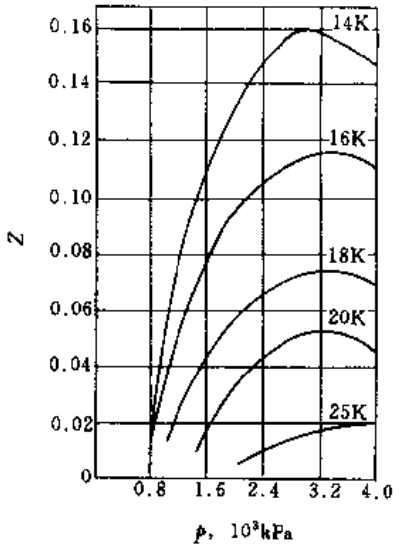


图19 节流氦液化循环的液化系数与压力和预冷温度的关系

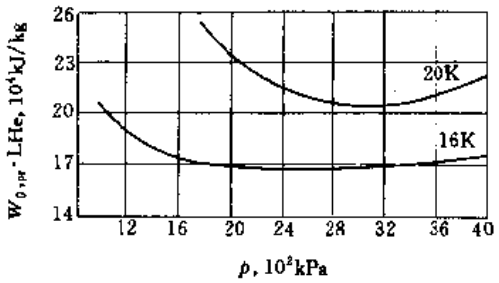


图20 预冷温度为16K和20K时压力与单位能耗的关系

节流氦液化循环是最早的一种循环，其优点是没有低温运动部件操作方便；但流程复杂，用液氢预冷有一定危险，现已较少使用。

b. 带膨胀机的氦液化循环 带膨胀机的氦液化循环主要有两种：有液氦预冷的克劳特液化循环与柯林斯（Collins）液化循环[8]。

有液氦预冷的克劳特液化循环与前面提到的中压膨胀机液化循环相似，只是多加了液氦预冷设备。

采用多级膨胀机和节流阀结合的氦液化循环是1946年美国的柯林斯首先提出的，故称这种循环为柯林斯循环。图21示出有液氦预冷和两台膨胀机的柯林斯循环流程图。由液氦槽以下热力系统的热平衡方程可求得：

$$Z_{pr}=\frac{(h_{15}-h_3)+W_E-\sum q_3}{h_{15}-h_0} \quad (40)$$

式中 W_E——各膨胀机回收功之和，kJ/kg；

$\sum q_3$——液氦槽以下各换热器跑冷损失之和，kJ/kg。

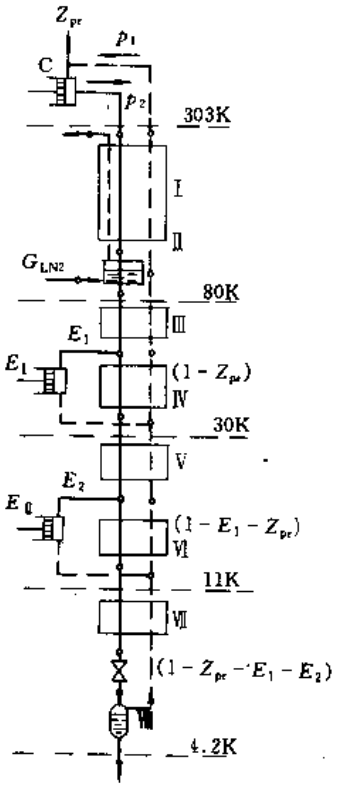


图21 有液氦预冷和两台膨胀机的氦液化循环流程图

在设计柯林斯循环时，必须合理选择膨胀机的台数（包括预冷级数）、各级温度范围及每台膨胀机的膨胀量。工程上，采用先确定这些参数的初值；一般取各台膨胀机气量相同；若被液化气体从 T_1 冷却到 T_0，先取各级膨胀机绝热效率 η_s 和膨胀比 p_2/p_1 相同，所需膨胀机的台数的极限数 n_0 为[9]：

$$n_0=\frac{\lg\left(\frac{T_1}{T_0}\right)}{\lg(\alpha+1)} \quad (41)$$

式中 α——膨胀系数，$\alpha=\dfrac{\eta_s\left[1-\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{K-1}{K}}\right]}{1-\eta_s\left[1-\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{K-1}{K}}\right]}$ (42)

各级膨胀机的温度应由热平衡确定，但必须限制相

邻两台膨胀机的进、出口温度差不能出现负值。初值参数确定后，再进行大量计算，选出最佳参数[9]。

2.5.2. 氢液化循环

英国的 Dewar 在 1898 年首次用负压液空预冷的一次节流循环使氢液化。20 世纪 50 年代，氢液化技术发展到工业规模。

(1)氢液化循环的特点　氢液化循环的主要特点是：

(a) 氢的临界温度、转化温度均较低，气化潜热小，是仅次于氦的较难液化的气体，液化循环需加预冷，装置需严格绝热；

(b) 氢的液化理论最小功，在所有气体中是最大的；

(c) 未经催化转化所制得的液氢，在贮存时，自发地产生正-仲氢的转化，放出热量使液氢大量蒸发；

(d) 氢是易燃易爆气体；

(e) 在液氢温度下，除氦外所有气体杂质均冻结，故应严格净化。

(2)氢液化循环的种类　氢液化循环主要有 3 类：节流液化循环、带膨胀机的液化循环及氦制冷的液化循环。

a. 节流氢液化循环　由于氢的转化温度约为 204K，当压力为 10MPa 时，在 50K 以下节流才能获得液氢。因此，采用节流循环液化氢时需加预冷，一般用液氮预冷。图 22 是一次节流氢液化循环流程图。

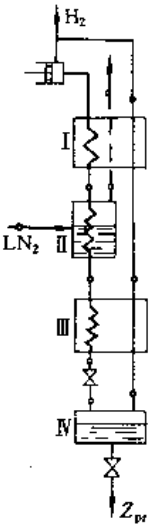


图 22　一次节流氢液化循环流程示意图

Ⅰ—换热器；Ⅱ—液氮槽；Ⅲ—主换热器；Ⅳ—液氢槽

压缩后的氢气经换热器Ⅰ、液氮槽Ⅱ、主换热器Ⅲ冷却，经节流后进入液氢槽Ⅳ；未液化的低压氢气依次通过换热器，复热后返回压缩机。

液化系数 Z 的计算基本同一次节流液化循环，只是还须考虑正-仲氢转化放热引起液化量的减少。由液氮槽以下热力系统的热平衡得

$$Z_{pr}=\frac{(h_8-h_1)-(q_3^{\mathrm{I}}+q_3^{\mathrm{N}})}{(h_8-h_0)+q_{cv}(\zeta_2-\zeta_1)} \tag{43}$$

式中　q_3^{I}，q_3^{N}——换热器Ⅲ、液氢槽Ⅳ的跑冷损失，kJ/kg；

q_{cv}——转化热，kJ/kg（由表 4[10]和表 5[11]查得，当生产正常液氢时，$q_{cv}=0$）；

ζ_1，ζ_2——转化前、后仲氢浓度，%；

h_0——正常液氢焓值，kJ/kg。

由换热器Ⅰ和液氮槽的热平衡可确定液氮的消耗量 M_{LN_2} (kg/kg)：

$$M_{LN_2}=\frac{(h_2-h_4)-(1-Z_{pr})(h_1-h_8)+q_3^{\mathrm{I}}+q_3^{\mathrm{I}}}{h_{11}-h_9} \tag{44}$$

表 4　氢正-仲转化时的转化热

温度，K	转化热，kJ/kmol	温度，K	转化热，kJ/kmol
10	1417.85	60	1413.53
20	1417.86	80	1382.33
20.39	1417.85	100	1295.56
30	1417.85	150	867.33
40	1417.79	200	440.45
50	1417.06	300	74.148

表 5　正常氢转化成平衡氢时的转化热

温度，K	转化热，kJ/kg	温度，K	转化热，kJ/kg
15	527	100	88.3
20.39	525	125	37.5
30	506	150	15.1
50	364	175	5.7
60	285	200	2.06
70	216	250	0.23
75	185		

影响氢液化系数的主要因素有两个：压力 p_2 与液氮预冷温度 T_4。图 23 表示不同预冷温度 T_4 下液化系数与高压压力的关系。由图可见：p_2 的最佳值为 (12～14)×10^3kPa 时 Z_{pr} 值最大；预冷温度对 Z_{pr} 值的影响显著。为降低预冷温度，可对液氮槽抽真空。

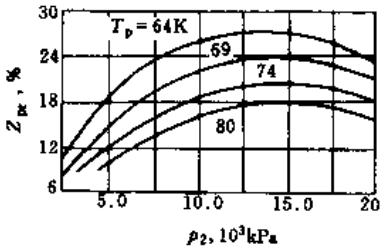


图 23　不同预冷温度下氢的液化系数与高压 p_2 的关系

一次节流氢液化循环简单可靠，但效率低，能耗大，一般在小型氢液化装置上用。为降低能耗，可采用二次节

流循环。

b. 带膨胀机的氢液化循环 带膨胀机的氢液化循环主要有3种形式：有液氮预冷的中压膨胀循环(克劳特循环)；带膨胀机的双压循环（即将二次节流循环的第一个节流阀改用膨胀机）及带透平膨胀机的大型氢液化循环。图24示出大型氢液化循环流程图。循环中的冷量除由液氮、冷气氮供给外，主要由透平膨胀机产生冷量供给。

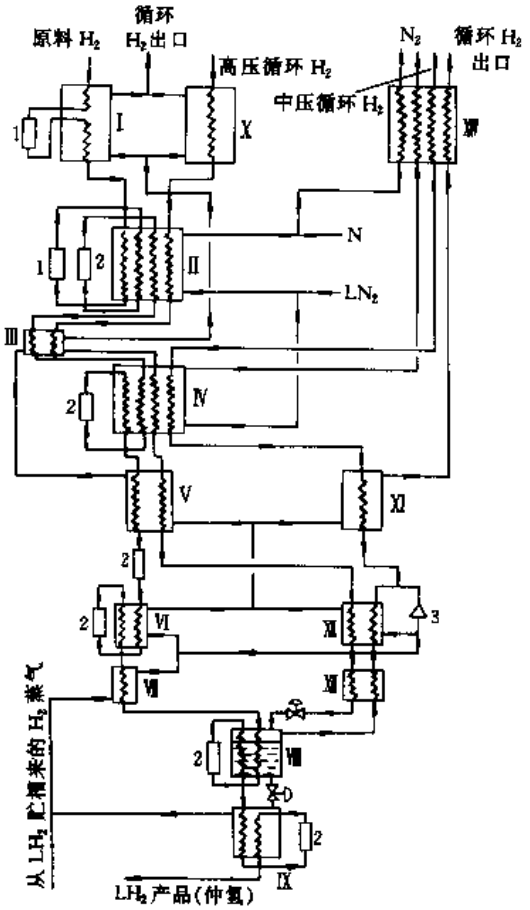


图24 带透平膨胀机的大型氢液化循环流程图
1—吸附器；2—催化转化器；3—透平膨胀机

c. 氦制冷氢液化循环 这类循环是以氦或氖、氢为制冷工质，在带膨胀机的氦制冷循环中获得氢冷凝温度，最后通过表面换热使氢液化。图25示出氦制冷氢液化循环流程图。

d. 各种氢液化循环的比较 获得1kg 95%液态仲氢时循环消耗的能量(包括预冷液氮能耗在内)叫氢液化循环的单位能耗。图26示出各种氢液化循环能耗的比较。由图可见，带膨胀机循环的能耗最低，而一次节流循环的能耗高50%左右，二次节流循环能量居中，主要用于小型设备；大型氢液化装置广泛采用带透平膨胀机的循环；此外，也采用双压循环。

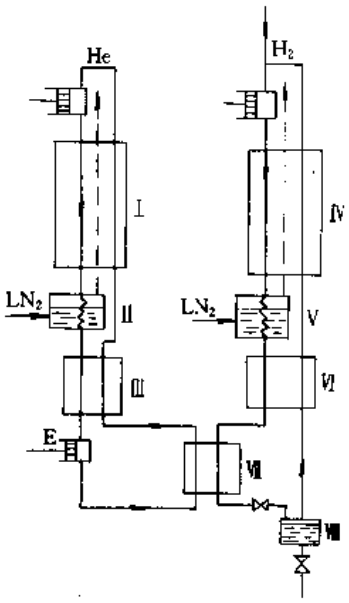


图25 氦制冷氢液化循环流程图
Ⅰ，Ⅱ，Ⅳ，Ⅵ，Ⅶ—换热器；
Ⅲ，Ⅴ—液氮槽；Ⅷ—液氢贮槽

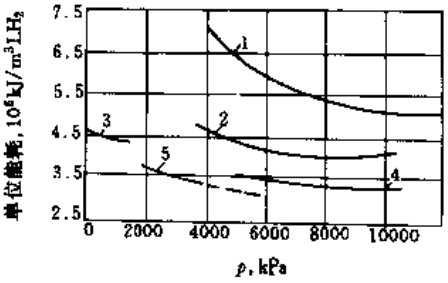


图26 各种氢液化循环的能耗比较
1—一次节流循环；2—二次节流循环；
3—氦制冷氢液化循环；4—带膨胀机的双压循环；
5—带膨胀机的循环（虚线部分为膨胀后产生液相区）

(3) 正-仲氢的转化 标准氢由正氢和仲氢分子组成，且平衡比例仅是温度的函数，其平衡方程式为：

$$o\text{-}H_2 \rightleftharpoons p\text{-}H_2 - Q \qquad (45)$$

式中 o-H_2——正氢（氢分子中两个氢原子核自旋方向相同），mol；

p-H_2——仲氢（氢分子中两个氢原子核自旋方向相反），mol；

Q——正氢转变为仲氢时放出的转化热量，J/mol（简称正-仲氢的转化热）。

气态时，正-仲氢的转化只有在催化剂条件下才发生；液态时则没有催化剂条件下也会自发进行，但速度较慢。表4示出不同温度下正-仲氢的转化热。

正-仲氢在平衡状态下的组成叫平衡氢，以e-H_2表示。常温时，平衡氢是含75%的正氢和25%的仲氢混合

物，称正常氢（或称标准氢），用符号 n-H_2 表示。高于常温时，正-仲氢平衡组成不变；低于常温时，正-仲氢的平衡组成将发生变化，温度愈低，仲氢所占百分率愈高。

设计氢液化装置时，必须注意：

(a) 重视正-仲氢的转化，即使在无漏热的条件下，由于正-仲氢自动进行转化反应，释放出转化热，也会导致液氢蒸发；

(b) 应选适当催化剂，加速正-仲氢转化过程，常用的固态催化剂有活性炭、金属氧化物、氢氧化铁、镍、铬和锰等；

(c) 计算氢液化循环时，应注意氢的物性随正、仲态的组成而变，尤其在 80～250K 温度范围内，仲氢的比热及导热率比正氢超过 20%左右，不可忽视这个差别。

3. 低温制冷循环

低温制冷循环主要用于低温制冷机。低温制冷机是低温技术的一个重要分支，制冷温度从 120K 到小于 1K，制冷量从几毫 W 到几十 W，甚至几 kW，主要用于航天技术、红外技术、超导技术及低温电子学、低温生物学等现代科学技术领域等。

截止 90 年代，使用的低温制冷机有 8 大类：(1) 闭式循环制冷机，又叫气体回热循环的机械式制冷机；(2) 焦-汤节流膨胀制冷器；(3) 绝热退磁制冷机；(4) 脉管式制冷机；(5) 吸附制冷机；(6) 辐射制冷器；(7) 热电制冷器（或称半导体制冷器）；(8) 固体或液体低温制冷器。其中第 1 类使用的最多，第 3 类发展迅速。

3.1. 闭式循环制冷机

这是使用最广泛的制冷机，普遍采用的制冷循环主要有：

(a) 斯特林 (Stirling) 制冷循环；

(b) 维勒米尔 (R・Vulleumier) 循环；

(c) 吉福特-麦克马洪 (Gifford-Mcmahon) 与索尔文 (Solvay) 循环；

(d) 布雷顿 (Bradon) 循环；

(e) 稀释制冷循环。

3.1.1. 斯特林制冷循环与制冷机[12～15]

斯特林制冷循环 1816 年由斯特林提出，最初用于热力发动机。采用此循环的制冷机称斯特林制冷机。其特点是结构紧凑、工作温度范围宽、启动快、效率高、操作简便。

(1) 斯特林制冷机的组成　斯特林制冷机由回热器、冷却器、冷量换热器、两个汽缸和两个活塞组成，如图 27a 所示。左边是膨胀活塞，右边是压缩活塞。两个气缸与两个活塞形成两个工作腔——冷腔（容积 V_c）与室温腔（容积 V_a），两个腔由回热器连通。

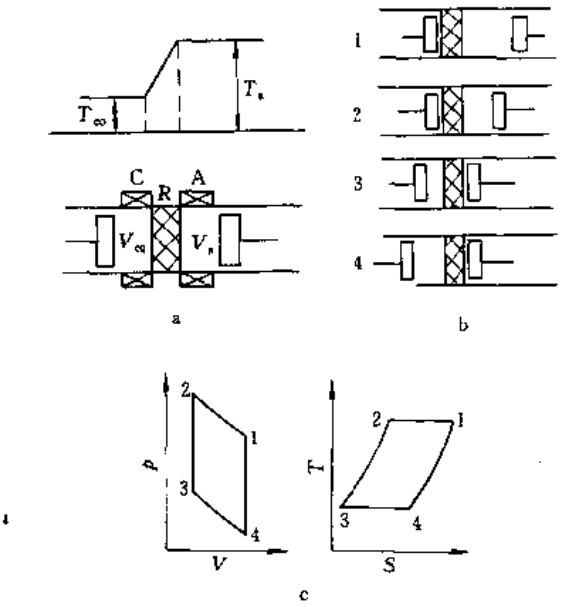


图 27　斯特林制冷循环组成及工作过程

R—回热器；A—冷却器；C—冷量换热器

(2) 斯特林制冷循环　理论斯特林制冷循环由两个等温、两个等容过程组成（见图 27c），循环过程如下：

(a) 等温压缩过程 1→2　压缩活塞向左移动而膨胀活塞不动（见图 27b），气体被等温压缩，温度保持恒值 T_a（压缩过程产生热量由冷却器 A 传给冷却介质），压力升高到 p_2，容积减少到 V_2。

(b) 定容放热过程 2→3　两个活塞同时向左移动，气体容积保持不变，$V_3=V_2$，直到压缩活塞到达左止点。活塞的移动迫使气体通过回热器 R，将热量传给填料，气体温度由 T_a 降低到 T_c，同时压力由 p_2 降低到 p_3。

(c) 等温膨胀过程 3→4　压缩活塞不动，膨胀活塞继续向左移动，直到左止点，气体进行等温膨胀。冷量换热器 C 从低温热源（即冷却对象）吸收一定热量 Q_0（即制冷量），容积增大到 V_4，而压力降低到 p_4。

(d) 定容吸热过程 4→1　两个活塞同时向右移动，直到右止点，容积不变，$V_1=V_4$，气体回复到初始位置。气体通过回热器时，从其中的填料吸热，温度升高到 T_a，同时压力升高到 p_1。

(3) 循环性能指标　理想斯特林制冷循环的制冷系数 ε 等于同温限下的卡诺循环的制冷系数 ε_{ca}，即：

$$\varepsilon=\frac{Q_{co}}{W_{in}}=\frac{T_c}{T_a-T_c}=\varepsilon_{ca} \tag{46}$$

循环制冷量 Q_{co} 等于低温腔通过冷量换热器 C 从低温热源吸收的热量，单位为 W，对等温模型它可表示为：

$$Q_{co}=\frac{\pi n}{60}p_a V_a\frac{\delta\sin\theta}{1+\sqrt{1-\delta^2}} \tag{47}$$

式中　n——转速，r/min；

p_{av}——平均压力，Pa；

V_0——冷腔最大容积，m^3；

θ——最小压力相角，°；

δ——压力参数。

室温腔放出热量 Q_a，W 为：

$$Q_a = -\tau Q_{co} \tag{48}$$

式中 τ——温度比，$\tau = \frac{T_a}{T_{co}}$。

制冷机消耗的理论功率 P，W 为：

$$P = -Q_a - Q_{co} = (\tau - 1) Q_{co} \tag{49}$$

(4) 实际斯特林制冷机的损失 实际的斯特林制冷机存在着各种不可逆损失，主要有回热损失、流阻损失、穿梭损失、泵气损失、轴向导热损失、冷头损失及换热不完全损失等，使有效冷量减小，功耗增加。实际制冷系数 ε_{ac} 为：

$$\varepsilon_{ac} = \frac{Q_{coac}}{P_{ac}} \tag{50}$$

式中 Q_{coac}——实际有效冷量，W；

P_{ac}——实际消耗功，W。

(5) 斯特林制冷机的发展及变型 自 1816 年斯特林提出斯特林制冷循环之后，1860 年，Kirk 利用逆向斯特林循环制冷获得成功。1953 年，荷兰的 Philips 实验室制成工业型的逆向斯特林制冷机，该机在 77K 时可获得 580W 的冷量。此后，斯特林制冷机不断改进。100 多年来，其发展变化主要有：

(a) 制冷温度从普冷到深冷，最低温度达 3K 左右[16]；

(b) 冷量同时向微型(mW 级)和大型(kW 级)发展；

(c) 由单级发展到多级，由单作用发展到双作用，由整体式发展到分置式，由单缸发展到多缸；

(d) 驱动方式多样化，有曲柄-连杆机构、摇盘驱动、斜盘驱动、菱形驱动、液压驱动、电磁驱动及气动等；

(e) 形式多样，有双活塞式、推移活塞式、平行排列、角形排列及同轴排列等[17~20]。

3.1.2. 维勒米尔制冷循环与制冷机

1918 年美国的维勒米尔 (R. Vulleumier) 首次提出维勒米尔制冷机，即热动力回热式制冷机，简称 VM 制冷机。它与斯特林制冷机基本相似，但具有如下特点：

(a) 能源是热能，可用废热 (如废蒸汽、发动机排气等)、太阳能、矿物燃料、放射性同位素或电热器等；

(b) 气体在制冷机内总容积不变，转速低、振动小、噪声低、寿命长；

(c) 需要少量机械动力或不需机械动力，甚至还可输出一定的轴功率[21,22]。所以，VM 制冷机是一种效率较高且较紧凑的制冷机。

(1) VM 制冷机组成 图 28 示出 VM 制冷机的基本组成，它分别由两个气缸、两个推移活塞、两个回热器、3 个换热器以及推移活塞的驱动机构组成。正常工况下，两个推移活塞往复运动形成 3 个容积，称冷腔 V_{co}、室温腔 V_a 和热腔 V_h，它们分别处于低温 T_{co}、室温 T_a 和高温 T_h。

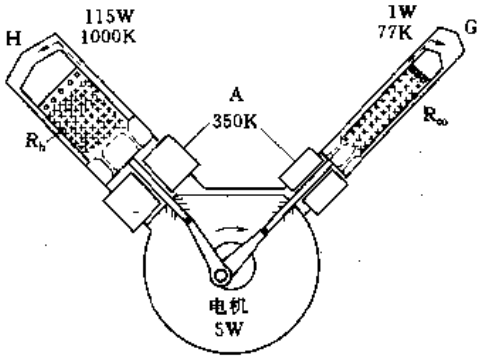


图 28 VM 制冷机结构示意图

R_h，R_{co}—回热器；G—冷量换热器；A—冷却器；H—加热器

(2) VM 制冷循环 图 29 为 VM 制冷机理论循环的 P-V 图，它由逆向与正向两个斯特林循环组成：1—2—3—4—1 为逆向斯特林循环，在 T_{co} 温度下等温吸热，在 T_a 温度下等温放热；1—2—3′—4′—1 为正向斯特林循环，1—2 为等温放热，2—3′在回热器中等容吸热，3′—4′在 T_h 下等温吸热，4′—1 在回热器中等容放热。由图可见，VM 制冷机是从高温热源 (T_h) 和低温热源 (T_{co}) 吸热，同时向环境 (T_a) 放热，不需要外界动力驱动，直接消耗热能来制冷。因此，VM 制冷机又称“热气体制冷机”。

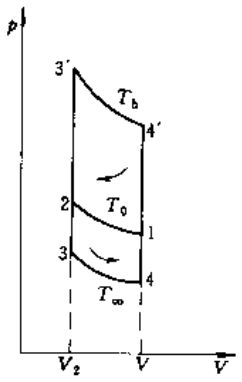


图 29 VM 气体制冷机理论循环 p-V 图

(3) VM 制冷机的性能指标 VM 制冷机冷腔制冷量 Q_{co} 与斯特林制冷机相似。由等温模型可得高温腔理论吸热量 Q_h (W) 为：

$$Q_h = Q_{co} \frac{\tau_{co} - 1}{1 - \tau_h} \tag{51}$$

式中 τ_{co}，τ_h——分别为冷侧与高温侧的温度比，

$$\tau_{co}=\frac{T_s}{T_{co}},\quad \tau_h=\frac{T_s}{T_h}。$$

室温腔理论排热量 Q_s 为：

$$Q_s=-(Q_{co}+Q_h) \tag{52}$$

循环的理论制冷系数 ε 为：

$$\varepsilon=\frac{Q_{co}}{Q_h}=\frac{T_h-T_s}{T_h}=\frac{T_{co}}{T_s-T_{co}} \tag{53}$$

VM 制冷机的损失与斯特林制冷机相似。

(1) VM 制冷机的发展[21~23]　从 20 世纪 60 年代后半期以来，美国、前苏联等国在 VM 制冷机方面进行了大量的研究工作，发展了多种机型，冷量小到 0.2W，大则十几 W；同时还研制了双级、三级 VM 制冷机，最低温度达 11.5K。中国也开展了 VM 制冷机的研制工作[24~26]。

3.1.3.　吉福特-麦克马洪及索尔文制冷机

吉福特-麦克马洪制冷机简称 G-M 制冷机[27~30]，与索尔文制冷机[31,32]（简称 SV 制冷机）原理相似，它们都是用绝热放气膨胀法获得低温。

(1) G-M 制冷机组成　图 30a 为单级 G-M 制冷机的示意图，它由压缩机、进气阀、排气阀、回热器、换热器和膨胀机（包括推移活塞及气缸）等组成。推移活塞把气缸分为冷腔和热腔两部分，分别与回热器的冷、热端相连。

(2) G-M 制冷循环　图 30b 为单级 G-M 制冷循环的 p-V 图。循环过程如下：

升压过程 1—2　当推移活塞处于下死点时，热腔与回热器中留有上一次循环未排出的低压（p_L）气体；升压开始时进气阀开启，经压缩机压缩的高压（p_h）气体进入热腔与回热器空间，使压力从 p_L 升到 p_h，温度升到 T_2；

等压充气过程 2—3　当气缸中压力升高后，进气阀仍开启，推移活塞在驱动装置作用下从下死点移到上死点，冷腔体积增大到 V_3，而热腔体积变为零，同时，热腔中气体通过回热器进入冷腔，温度降低，比容减小；

绝热放气过程 3—4　当推移活塞到达上死点后，冷腔充满高压气体，进气阀关闭，排气阀开启，气体经绝热放气过程，冷腔内气体压力降到 p_L，温度也降低，冷气体通过换热器吸收热量（制冷）后进入回热器，被加热后经排气阀进入压缩机；

等压排气过程 4—1　放气结束，推移活塞由驱动装置带动，从上死点移到下死点，排气阀关闭，冷腔气体全部排出，一部分经排气阀进压缩机，另一部分进热腔，完成一次循环。这样周而复始，整个系统连续工作，不断制取冷量。

(3) G-M 制冷机的性能指标　G-M 制冷机循环制冷量 Q_{co} 可表示为：

$$Q_{co}=(p_h-p_L)V \tag{54}$$

式中　V ——推移活塞在下死点时的热腔容积，m^3（它等于推移活塞在上死点时的冷腔容积）。

G-M 制冷机循环的制冷系数 ε 为：

$$\varepsilon=\frac{Q_{co}}{W_c} \tag{55}$$

式中　W_c ——压缩机消耗的绝热压缩功，W。

双级和三级 G-M 制冷机与单级 G-M 制冷机工作过程基本相同，只是双级、三级 G-M 制冷机分别在两个和三个不同温度下制取冷量。

G-M 制冷机的主要优点是所有的阀门和密封均在环境温度下工作，避免了低温阀门和密封带来的麻烦，使泄漏减轻，密封装置的材料用可普通材料；并且 G-M 制

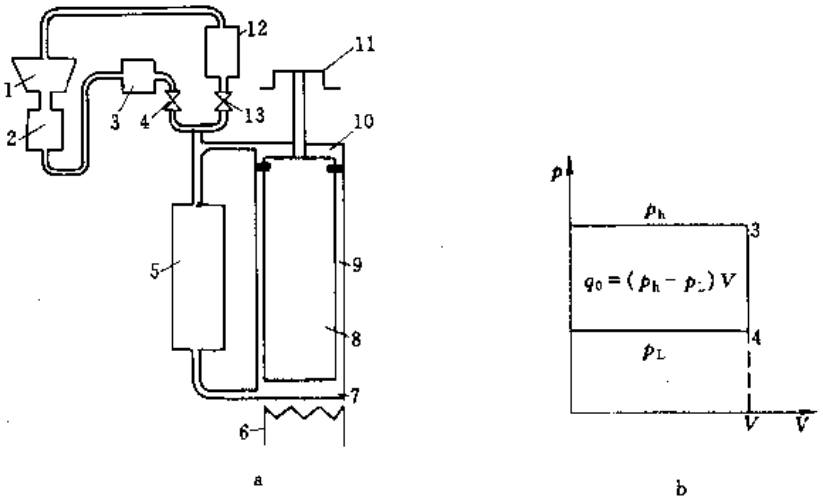


图 30　G-M 制冷机示意图

1—压缩机；2—冷却器；3—高压缓冲器；4—进气阀；5—回热器；6—换热器；7—冷腔；8—推移活塞；9—气缸；10—热腔；11—驱动装置；12—低压缓冲器；13—排气阀

冷机转速小、振动小、寿命长；另外，G-M 制冷机适于多级系统，可提供不同温度水平的制冷量。

(4) SV 制冷机 1887 年，德国开始研制 SV 制冷机，但直到 1959 年吉福特-麦克马洪才将 SV 制冷机成功地用于小型红外探测系统。

SV 制冷机与 G-M 制冷机相似，只是它的充气与放气过程仅发生在冷腔。

(5) 实际循环的各种损失 实际 G-M 与 SV 制冷循环远比理论循环复杂得多，主要的不可逆损失有：

(a) 膨胀机示功图损失（包括进、排气阀提前关、启，回热器及管道阀门等阻力，膨胀机和回热器中存在空容积等）；

(b) 热损失（包括回热器热损失、导热损失、穿梭损失、泵气损失等）；

(c) 空容积损失；

(d) 压缩机损失等。

3.1.4. 布雷顿制冷循环与制冷机

布雷顿(Bradon)制冷机实际上是利用等熵膨胀制冷循环的制冷机。

(1) 组成 布雷顿制冷机主要由压缩机、膨胀机及换热器组成(见图 31)。其中的压缩机和膨胀机可采用活塞式、透平式或旋转往复式。一般制冷量较大时，采用透平机械。80 年代以来，中国也广泛采用气体轴承的透平膨胀机，它的最大优点是工质不被润滑剂污染，又没有直接摩擦部件，使布雷顿制冷机连续工作的周期长，可靠性高。

(2) 布雷顿制冷循环 单级布雷顿制冷循环及 T-S 图见图 31。

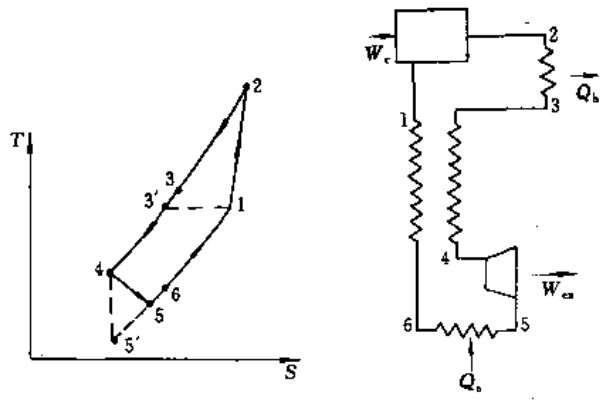


图 31 单级布雷顿循环系统图和 T-S 图

工质由状态 1 经压缩和冷却达 3 点，在换热器中被返流气体冷却到 4 点，再进入膨胀机膨胀至 5 点，同时输出外功 W_{ex}，工质温度降低，经换热器吸收热量（即制取冷量）Q_∞到 6 点，然后进入逆流换热器冷却高压热气体，回收冷量至 1 点，重进入压缩机压缩，完成一个封闭循环。

(3) 循环性能指标 布雷顿循环的制冷量 Q_{c0}为：

$$Q_{c0}=(h_1-h_3)+(h_4-h_5)-\sum q \qquad (56)$$

3.1.5. 稀释制冷机[36]

稀释制冷机是获得 1K 以下极低温的主要方法之一，主要是指氦稀释制冷机。1951 年伦敦（H. London）提出用 He Ⅱ 稀释^3He 获得低温的设想；1962 年，他又提出氦稀释制冷机的实现方案，1965 年由奥博特（Ouboter）和塔亢尼斯（Taconis）研制成功。氦稀释制冷机最低温度可达 0.002～0.003K。

(1) 氦稀释制冷原理 氦有^3He 和^4He 两种同位素，它们的物理性质有很大差异。^{3}He 的沸点比^4He 低，密度比^4He 小。在同一温度下，^{3}He 的饱和蒸气压比^4He 高得多，而且温度愈低，它们的饱和蒸气压的差别越显著。

^{3}He 可以溶于液体^4He，在溶解时伴随有吸热过程(对外界产生冷效应)。形成的^3He-^{4}He 溶液，含^3He 量低的称稀释相，含^3He 量高的称浓缩相。只要把大量的^3He 原子从稀释相中连续抽走，使浓缩相的^3He 连续不断地溶于稀释相，就可获得有效的连续制冷，这就是稀释制冷机的基本原理，如图 32b 所示。

(2) 稀释制冷机组成 图 32a 为稀释制冷机组成的示意图，它主要由真空泵、冷凝器、蒸发器、换热器及混合室等组成。真空泵将蒸发器内蒸发的^3He 气体抽走，经增压后至冷凝器 2 冷却到 0.8～1.2K，进入蒸发器 4 连续冷却，再经换热器冷却到 0.005～0.5K，进入混合室上方浓缩相（混合室下方为稀释相）。^{3}He 液体在蒸发器管内被冷却时，蒸发器管外的稀释溶液吸收热量而蒸发。

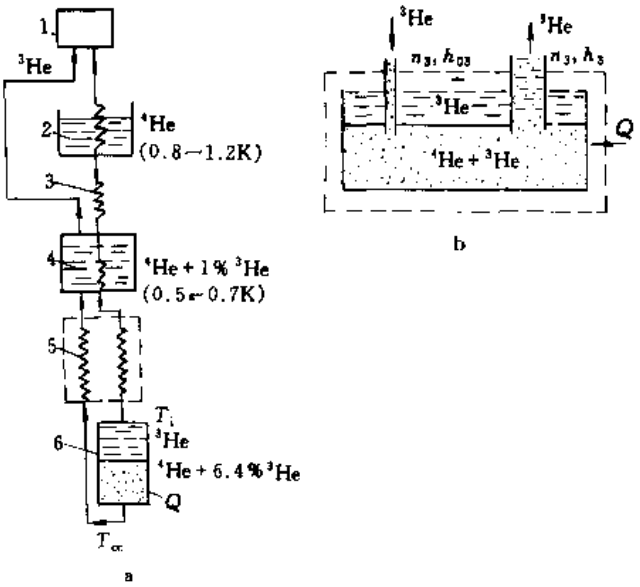


图 32 稀释制冷机的组成及原理示意图
1—真空泵；2—^{4}He 液池；3—限流器；4—蒸发器；5—换热器；6—混合室

^{3}He 浓度下降，导致混合室下方^3He 浓度也下降，破坏了原有的平衡，使上方浓缩相中的^3He 溶解到下方，在混合室界面处产生制冷效应。

(3) 稀释制冷机的能量指标　理想情况下，稀释制冷机的制冷量可用下式计算：

$$Q_{c0}=N_{m_3}(I_{T_{c0}}-I_{Ti}) \tag{57}$$

式中　N_{m_3}——^{3}He 的循环流率，mol/s；

$I_{T_{c0}}$——离开混合室稀释相^3He 的焓，J/mol；

I_{Ti}——进入混合室浓缩相^3He 的焓，J/mol。

由上式可见，稀释制冷机的制冷量与^3He 的循环流率成正比，且与T_{c0}和T_i有关，当$T\leqslant 0.1$K 时，焓可近似表示为：

$$I_{T_{c0}}=94T_{c0}^2$$

$$I_{Ti}=12T_i^2$$

所以

$$Q_{c0}=N_{m_3}(94T_{c0}^2-12T_i^2) \tag{58}$$

当$T_i\approx T_{c0}$时，制冷量最大：

$$Q_{c0\,max}=82N_{m_3}T_{c0}^2 \tag{59}$$

由式 (58) 可知，当$T_{c0}/T_i=0.36$时，$Q_{c0}=0$，显然，浓缩相温度T_i与稀释相温度T_{c0}相差越大，制冷量越小，极限情况下，$T_{c0}/T_i=0.36$，且$T_{c0}=0.01$K，$T_{i\,max}=0.028$，也即换热器与冷端的最大温差$\Delta T_{max}=0.018$K 时，制冷量Q_{c0}趋于“0”，由此可得出结论，换热器必须具有高效率，确保正、返流之间具有很小的温差是十分重要的。

(4) 稀释制冷机的损失　稀释制冷机的损失主要有热传导损失、周围环境漏热损失及^3He 流动中粘性摩擦损失等。各种损失影响的结果，使稀释制冷机实际制冷能力小于理论值。当$T_{c0}=0.1$K 时，实际制冷能力是理论值的$^1/_3\sim{}^1/_5$。

3.2. 磁性制冷机[37]

磁制冷方法是 Debye 和 Giauque 分别于 1926 年和 1927 年提出的，并在 1933 年第一次试验成功。在氦稀释制冷机问世之前，磁制冷是达到 mK 级低温的唯一方法，至今仍有实用价值。磁性制冷机制冷温度区间有 20～4K，4～2K 及 1～0.2K 等。美国的劳斯阿拉莫斯实验室 (LANL)、喷气推进实验室 (J.P.L)，法国的格里诺伯尔 (Grenoble) 实验室，日本的东京工大、日立、东芝研究室，均对磁性制冷机进行了研究并取得成绩；中国在这方面正在起步。

(1) 磁性制冷原理　任何一种物质，在磁场中均会产生附加磁场。若产生的附加磁场与原磁场方向相同，则该物质称顺磁性物质，磁导率μ稍微大于 1 的物质称顺磁盐。磁性制冷机，则是由顺磁盐绝热退磁获得低温的制冷机。

(2) 磁性制冷循环　磁性制冷机的理论循环由等温磁化、绝热退磁、等温退磁及绝热磁化 4 个过程组成，如图 33 所示[38]，循环过程如下：

a. 等温磁化过程 A—B　顺磁盐在液氦蒸发预冷到T_a，磁场强度为H_A (A 点)。在T_a不变下将磁场强度提高到H_B (B 点)，使顺磁盐等温磁化。该过程产生的磁化热由外热源带走。

b. 绝热退磁过程 B—C　磁场强度为H_B的顺磁盐在绝热条件下退磁，磁场强度下降到H_c (C 点)，其相应温度下降到T_c。

c. 等温退磁过程 C—D　T_c保持不变，进一步降低磁场强度到H_D (D 点)，使顺磁盐在等温下退磁。顺磁盐吸收热量，对外界产生制冷效应。

d. 绝热磁化过程 D—A　在绝热条件下将磁场强度提高到H_A (A 点)，温度升到T_a。为使顺磁盐磁化，磁场必须对其作功。循环重复进行，便可连续不断制冷。

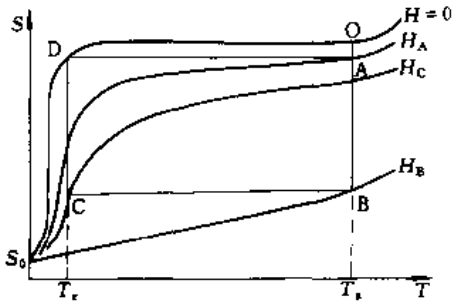


图 33　磁制冷机循环的 S-T 图

磁性制冷循环有 4 种不同类型，如图 34 所示。a. 是卡诺磁性制冷循环，它由两个等温过程和两个绝热过程组成；b. 是斯特林型磁性制冷循环，它由两个等温过程和两个磁化过程组成；c. 是布雷顿型磁性制冷循环，它由两个等磁过程和两个绝热过程组成；d. 是依立克松 (Ericsson) 型磁性制冷循环，它由两个等温过程和两个等磁过程组成。

(3) 磁性制冷循环的性能指标　磁性制冷循环是在T_a与T_{c0}之间进行的，制冷量与制冷系数分别为：

$$q_{c0}=T_{c0}(S_D-S_C) \tag{60}$$

$$\varepsilon=\frac{T_{c0}}{(T_a-T_{c0})} \tag{61}$$

(4) 磁性制冷机的实际循环　磁性制冷机的实际循环与理论循环不同，如磁化过程温度会升高，绝热过程中顺磁盐的熵值会增大等。实际的磁性制冷机还存在着各种损失，如摩擦损失、机械损失和传热损失等，使制冷机的效率大大降低。

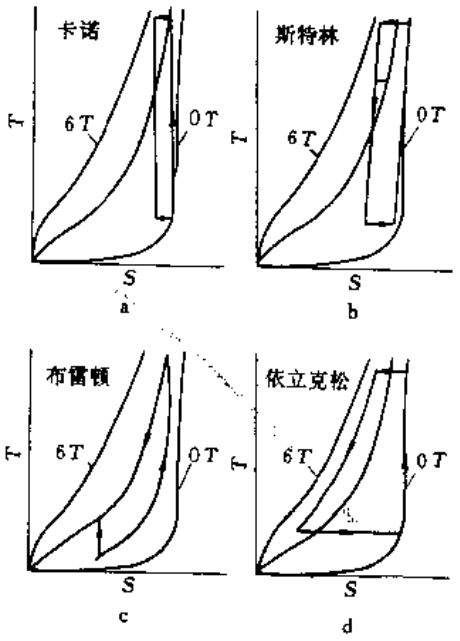


图 34 4 种不同的磁性制冷循环示意图
T—磁感应密度；0T—未磁化前磁感应密度为 0；
6T—磁化后磁感应密度为 6

（5）典型磁性制冷机的结构 磁性制冷机主要有 3 种不同的结构形式：往复运动型[39,40]（见图 35）、旋转运动型（见图 36）和热开关型[41]（见图 37）[42]。

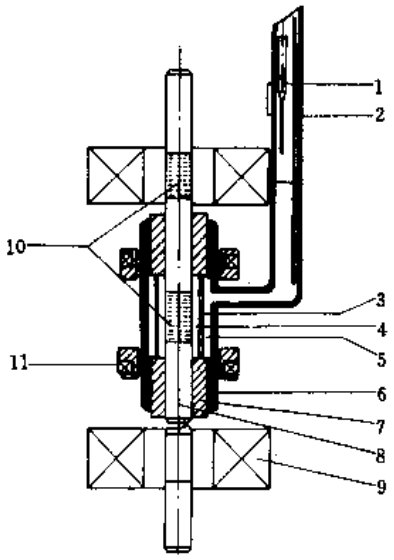


图 35 双作用往复式磁性制冷机的结构示意图
1—节流阀；2—液面计；3—工作腔铜质外壁；
4—He Ⅱ 液池；5—饱和 He Ⅱ 液池；6—热绝缘层；
7—轴承；8—活塞杆；9—主磁体；10—顺磁盐筒；
11—校正磁体

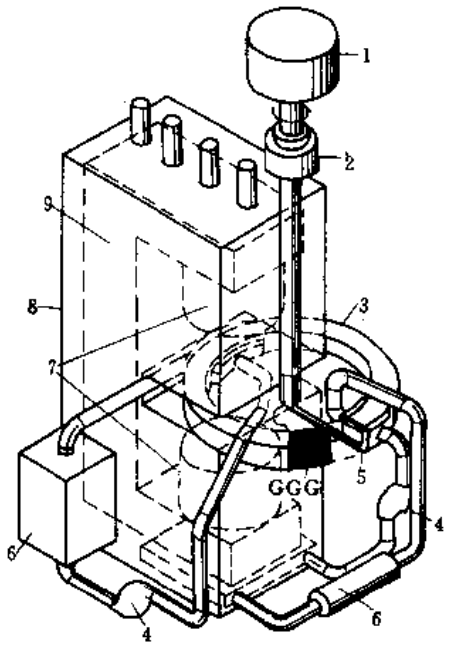


图 36 按卡诺循环运转的旋转式磁性制冷机结构示意图
1—驱动马达；2—磁性联轴节；3—齿轮的固定轮壳；
4—泵；5—转轮；6—换热器；7—超导线圈；
8—磁体杜瓦；9—磁回路软铁

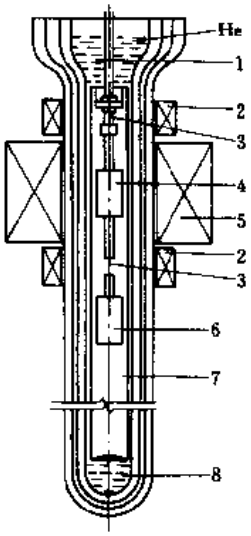


图 37 热开关磁制冷机示意图
1—抽真空管；2—开关磁体；3—热开关；
4—工作容器；5—主磁体；6—贮存容器；
7—试验空间；8—液氦池

由于往复运动型和旋转运动型磁性制冷机是通过顺磁盐运动的方式来控制制冷机的各过程的，可获得较大制冷量，故使用较多；而热开关型磁性制冷机虽没有运动部件，但由热开关来控制各过程，制冷量不能大，应用较少。

4. 低温装置的主要设备

4.1. 低温膨胀机

低温膨胀机是用来使压缩气体在其中膨胀，对外输出功，从而产生冷量的机械。

根据膨胀机输出功方式的不同，低温膨胀机分成两大类：容积式膨胀机和透平式膨胀机。各种膨胀机的分类见图 38[43]。

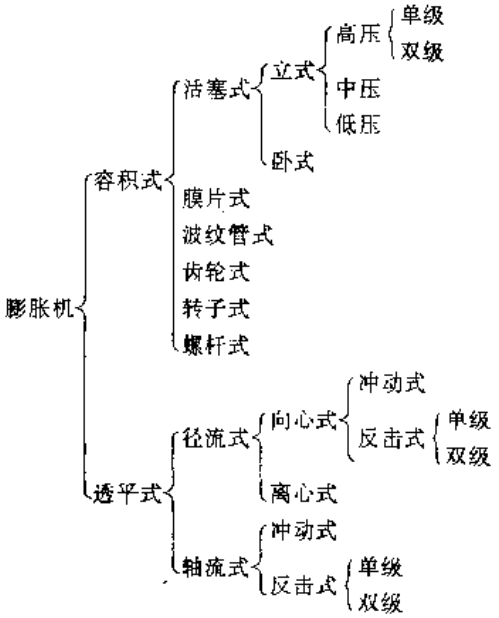


图 38　膨胀机的分类

由于目前容积式膨胀机中用的最多的是活塞式膨胀机，所以，习惯上将膨胀机分成活塞式膨胀机与透平式膨胀机。

4.1.1. 活塞式膨胀机[44]

活塞式膨胀机是气体在气缸中膨胀，推动活塞运动，输出外功，从而产生冷量的机械。通常多用立式结构（见图 39）[45]。分高压、中压及低压活塞式膨胀 3 种。一般高压活塞式膨胀机自 16～20MPa 膨胀至 0.6～0.7MPa，中压自 2.0～6.0MPa 膨胀至 0.6MPa，低压自 0.6～1.0MPa 膨胀至 0.13MPa[46]。

1840～1850 年，美国格里（Gerry）研制了世界上第一台气体膨胀机。1902 年克劳特在空气液化装置中，首先成功地采用了中压活塞式膨胀机。1907 年，海兰特在制取液氧的装置中，研制了世界上第一台高压活塞式膨胀机。1920～1934 年，克劳特和前苏联的卡皮查分别研制了氦、氢活塞式膨胀机。近代活塞式膨胀机主要是围绕活塞密封及配气机构两个方面，进行不断的改进与发展。从 60 年代到 80 年代，相继出现了气阀内传动的单阀膨

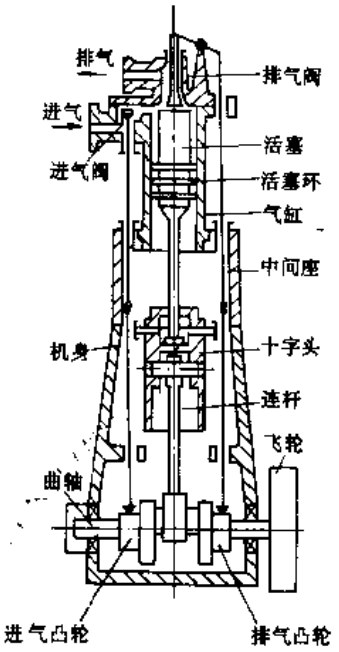


图 39　立式活塞膨胀机的结构示意图

胀机、电磁进气阀的高压单流式膨胀机、自由活塞式（无轴式）膨胀-压缩机及两相活塞式膨胀机等[47]。

中国可生产包括空气、氧、氩、氮、氢等 10 多种工质的各种活塞式膨胀机，用于气体分离与液化装置。国内外一些活塞式膨胀机的特性参数等见文献［48］。

（1）工作原理　气体在活塞式膨胀机的气缸中膨胀作功，温度降低，产生冷量。气缸内工作过程由进气、膨胀、排气、压缩等过程组成。工作过程中，气缸内理论和实际的压力-容积变化图（p-V 图）称为理论示功图和工作示功图（见图 40）。理论示功图由 1—2　3'—4—5—6—1 组成。1—2 为进气；2'—3 为膨胀；3 为排气阀开启；3—4　5 为排气；5—6 为压缩；6 为进气阀开启。理论示功

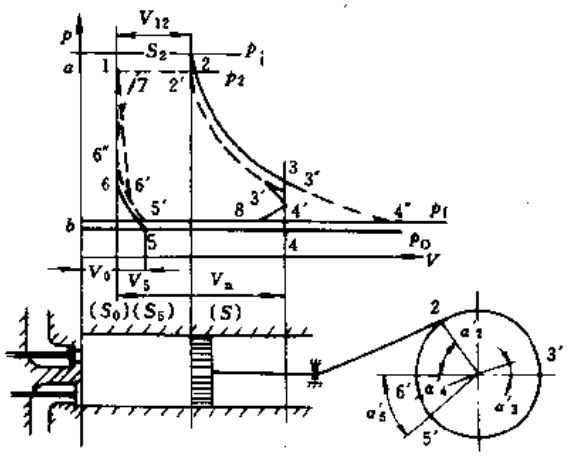


图 40　活塞式膨胀机的理论示功图及工作示功图

图面积表示循环的理论制冷量，它考虑了余隙容积、不完全压缩和不完全膨胀的影响。图40中1′—2′—3′—4′—5′—6′—1′为工作示功图，其面积表示气体推动活塞所作的功，称为指示功。与理论示功图相比，多考虑了进、排气时的流动阻力损失，内部热交换和外界热流及进、排气提前等因素。

(2) 性能指标及影响因素　活塞式膨胀机的产冷量 Q_0，kJ和绝热效率 η_s 是两个重要参数，可分别表示为：

$$Q_0=G\Delta h=G\eta_s\Delta h_s \tag{62}$$

$$\eta_s=\frac{\Delta h}{\Delta h_s}=1-\frac{\sum\Delta h_i}{\Delta h_s}$$

式中　Δh_s ——膨胀机的理论焓降（即绝热焓降），kJ/kg；

$\sum\Delta h_i$——膨胀机的冷损，kJ/kg；

G——膨胀机流量，kg。

在膨胀机进口状态一定时，η_s 越高，表明膨胀终了温度越低，膨胀机的冷损越小，工作过程越完善，因此，η_s 是衡量膨胀机工作好坏的一个重要指标。影响膨胀机性能指标的主要参数有：运转参数（进、排气压力，充气度等）；结构参数（如相对余隙容积和压缩比等）。

(3) 膨胀机产冷量的调节方法　主要有改变膨胀机转速、改变充气度（即改变进气量）和节流调节（即降低进气压力）3种方法。

4.1.2. 透平膨胀机[49]

透平膨胀机是利用压缩气体在通过喷嘴和工作轮时膨胀，推动工作轮回转输出外功，同时本身被冷却。其分类见图38。在低温气体分离及液化装置中，普遍采用单级、向心、径-轴流、反动式透平膨胀机，典型结构见图41[50]。

1930年林德成功地将单级轴流冲动式透平膨胀机应用于液化装置中。1936年意大利的盖德（Guide Zerkowitz）成功地应用了向心径流式透平。1939年卡皮查研制出反动式向心径流透平，为现代透平膨胀机的发展奠定了基础。70年代，美国研制出两相透平膨胀机，此后，瑞士、日本、法国、前苏联等国还先后研制了气体润滑轴承透平膨胀机[51~53]，轴径小到只有8mm，转速高达 5×10^5r/min，从而使透平膨胀机在中、小型液化设备中逐步取代活塞式膨胀机。中国自1949年后，透平膨胀机发展很迅速，不仅可自制配各种气体分离与液化设备的透平，而且在80年代研制成功气体轴承及两相透平膨胀机[54]。

在低温及石油化学工业中，透平膨胀机的应用十分广泛，如空气分离、高炉气发电、石油催化裂解再生气、液化天然气冷热发电、化工尾气回收、轻烃回收、新能源开发、余热回收及低温液化装置等[55]。

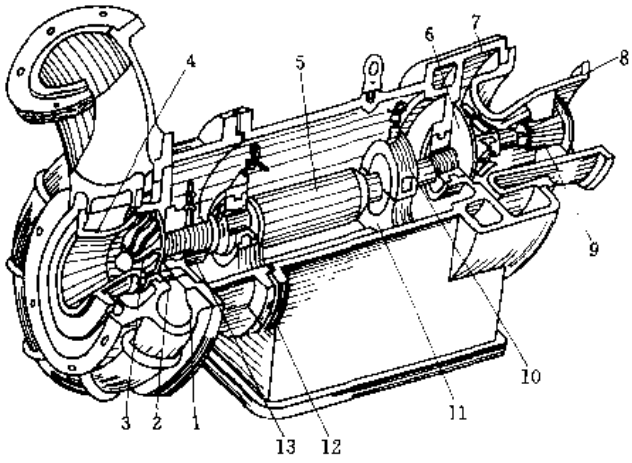


图41　向心径-轴流反动式透平膨胀机的典型结构

1—蜗壳；2—喷嘴；3—工作轮；4—扩压器；5—主轴；6—风机轮；7—风机蜗壳；8—风机端盖；9—测速器；10—轴承座；11—机体；12—中间体；13—密封设备

(1) 透平膨胀机的工作原理　在向心式透平膨胀机中，压缩气体经蜗壳均匀地进入喷嘴中进行膨胀，形成进入工作轮的具有一定方向的高速气流，然后把能量传给工作叶轮，并继续膨胀，再通过叶轮轴将膨胀功传递出去，工质温度降低。膨胀后的气体经扩压管压力回升后排出。气体在叶轮内的流动极其复杂，即使是理想情况，也是三元流动问题。

(2) 性能指标　与活塞式膨胀机相似，绝热效率也是透平膨胀机的重要性能指标，其定义亦同活塞式膨胀机。

(3) 冷量调节方法　调节透平膨胀机的产冷量，可用机前节流、改变喷嘴叶片高度、关闭部分喷嘴、转动喷嘴叶片以及多台机组组合的混合调节法等。

(4) 制动方式　透平膨胀机的制动方式有两大类：电磁制动（包括发电机制动、电涡流式磁发电机制动）和流体动力制动（包括风机制动、油制动等）。发电机制动可回收功率，用异步交流发电机，发出电能并入电网，适用于较大功率的透平膨胀机；风机制动和油制动的制动功率与其转速的3次方成正比，适用于中、小型功率的透平膨胀机。

4.1.3. 膨胀机的绝热效率

活塞式与透平式膨胀机的绝热效率见表6与表7[56]。

4.2. 低温换热器[57]

在低温领域里，低温换热器与普通换热器的传热方

表 6　活塞式膨胀机的绝热效率

工质	型式	膨胀机前气体温度 K	绝热效率 η_s,%	工质	绝热效率 η_s,%
空气	高压	300 230	68～80 64～76	氦	80～90
	中压	200 150	62～68 55～60	氢	75～80
	低压	130	68～70		

表 7　透平式膨胀机的绝热效率

工质	型　式	膨胀比	等熵焓降 kcal/kg	绝热效率 η_s,%
空气	低压单级向心式	4～6	6～8	82～88
	中压单级向心式	6～10	14～16	68～72
	高压单级径-轴流式	30	40	>70

工质	级膨胀比	级等熵焓降 kcal/kg	绝热效率 η_s,%
氦	<2	22	70～85
氢			70～75

注：广泛用于空气等气体分离装置的低压透平式膨胀机，虽然绝热效率 η_s 一般均在 80%以上，但考虑其在装置中的实际有效效率比单级设计效率低，因此，在进行装置热平衡计算时，多取绝热效率 η_s=75%～78%。

1kcal=4.1868kJ。

式和传热规律基本相同，只是由于在低温下传热产生一些新的特点，导致低温换热器的设计也必须考虑如下几个特殊的问题。

4.2.1.　低温传热及其计算的特点

首先，在低温下许多物质的物性随温度急剧变化，(特别是在临界和超临界参数范围内)，因此，传热计算时必须考虑物性变化的影响[58]。如低温下固体内的导热由于热导率和热容随温度急剧变化，特别在形状复杂的物体中发生的是不稳定性导热，问题的求解困难，通常只能用近似的数值法[59]；其次，在气、液相共同存在的低温换热器（如分凝器、冷凝蒸发器等）中，界面上同时发生传热、传质现象；另外，某些金属在低温下的超导现象，氢、氦在超临界参数下的换热，宇航技术中超重、失重对传热的影响等，均给低温传热计算带来困难。

4.2.2.　对低温换热器的要求

通常情况下，整个低温装置的工作效率决定于低温换热器的效率，因此，对低温换热器提出了许多苛刻的要求。如低温换热器应具有：效率高、结构紧凑、保证流体温差小、流体阻力小、金属热容小，此外，还应具有多通道、制造、维修方便等。

换热器的效率是指换热器实际换热量与最大可能换热量之比。以焦-汤液化装置为例，若工质是氮，工作压力 20MPa，当换热器效率低于 85.5%时，液化系数将为零。又如氦液化装置中，节流级换热器的效率要求高达 96%～99%以上，热端温差小于 0.1～0.5K。效率低的换热器，将使低温液化装置不能工作。

流体温差小和结构紧凑，可保证不完全热交换损失和跑冷损失小；金属热容小可以缩短启动时间，提高装置运行的经济性。由于流体阻力与速度平方成正比，提高流速，阻力增大，压缩机能耗增大，所以，要求低温换热器流体阻力小很重要。

值得注意的是，要求流体阻力小与其他条件是互相矛盾的。要提高换热器工作效率，减小流体温差，金属热容小和结构紧凑，往往必须提高流体速度，阻力必然增大。换热器必须满足相互矛盾的要求，实际的换热器结构，乃是这些要求的折衷。另外，回热（即内部热交换）原理的应用在低温技术中意义很大。

4.2.3.　类　型

低温换热器的类型主要有：管式（列管、盘管）、板翅式、网格式及回热式等。

4.3.　低温分离设备[60]

低温分离设备主要指低温精馏塔、分凝器及冷凝蒸发塔、低温洗涤塔、低温吸附器和大型色谱分离器等。

低温分离与常温分离的原理及设备的结构基本相同，但低温分离及设备也有其特点。

4.3.1.　低温流体热物性数据计算

低温分离涉及的工质有两大类：一是烃类物质；二是空气、O_2、N_2、Ar、CO、CO_2、H_2、Ne、He 等，统称为低温流体（或低温工质）。

60 年代以前，没有低温工质（如氧、氮、氩等）专门的热物性 *PVT* 关联式。70 年代开始，美国历次低温工程会议(CEC)和其他刊物上发表了有关低温流体热物性的论文。其中以德国的 Bender 方程最著名，它对 O_2、N_2、Ar、CH_4、CO、CO_2 等 8 种流体提出统一的 *PVT* 关联式[61]。以后，美国 Idaho 大学博士生 Jacobsen 对 Bender 方程进行了扩充，提出 Jacobsen 方程（*PVT* 关联式）。80 年代以来，Jacobsen 方程广泛用于低温流体的热物性数据计算，精度较高。Jacobsen 方程形式如下[62]：

$$p=\rho RT+\rho^2(N_1T+N_2T^{1/2}+N_3+N_4/T+N_5/T^2)$$

$$+\rho^3(N_6T+N_7+N_8/T+N_9/T^2)$$
$$+\rho^4(N_{10}T+N_{11}+N_{12}/T)$$
$$+\rho^5(N_{13})+\rho^6(N_{14}/T+N_{15}/T^2)$$
$$+\rho^7(N_{16}/T)+\rho^8(N_{17}/T+N_{18}/T^2)$$
$$+\rho^9(N_{19}/T^2)+\rho^3(N_{20}/T^2+N_{21}/T^3)\exp(-\tau\rho^2)$$
$$+\rho^6(N_{22}/T^2+N_{23}/T^4)\exp(-\tau\rho^2)$$
$$+\rho^7(N_{24}/T^2+N_{25}/T^3)\exp(-\tau\rho^2)$$
$$+\rho^9(N_{26}/T^2+N_{27}/T^4)\exp(-\tau\rho^2)$$
$$+\rho^{11}(N_{28}/T^2+N_{29}/T^3)\exp(-\tau\rho^2)$$
$$+\rho^{13}(N_{30}/T^2+N_{31}/T^3+N_{32}/T^4)\exp(-\tau\rho^2) \quad (63)$$

式中 P——压力，kPa；

ρ——摩尔密度，mol/dm³；

T——绝对温度，K；

$N_1, N_2, \cdots, N_{32}$——方程常数。

4.3.2. 低温吸附器

它与常温吸附器的原理、结构均相同，只是低温吸附器常用于净化含杂质很少的原料气，或用作最后净化工序以制取高纯度的产品，如高纯度 H_2、He、Ne、Xe、Kr 等，一般杂质小于 1cm³/m³[63,64]。

4.3.3. 低温精馏塔

与常温精馏塔原理及结构均相同，只是低温精馏塔（以空气分离制氧、氮产品为例）精馏组织有些特色。空分塔有单级精馏塔（与一般塔相同）与双级精馏塔（如图42所示）。它由上塔、下塔和冷凝蒸发器组成。冷凝蒸发器既是下塔的冷凝器，又是上塔的蒸发器。双级精馏塔可同时制取较高纯度的氧、氮产品，经济性好，广泛用于各类空分装置。由于空气中含有沸点介于氧、氮之间，数量为0.932%（体积）的氩，可在双级精馏塔的上塔抽取适当的氩馏分，再用粗氩塔制取，如图43所示[65]。由于精馏塔（尤其是上塔）侧线气、液相进、出口较多，物流交错，相互影响，是所有精馏塔系统组织最复杂的一种。精馏计算一般用电子计算机。

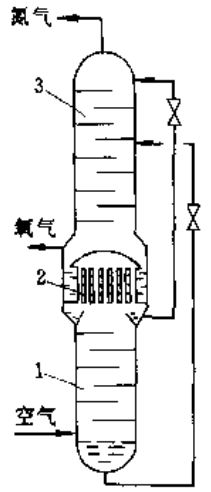


图42 双级精馏塔

1—下塔；2—冷凝蒸发器；3—上塔

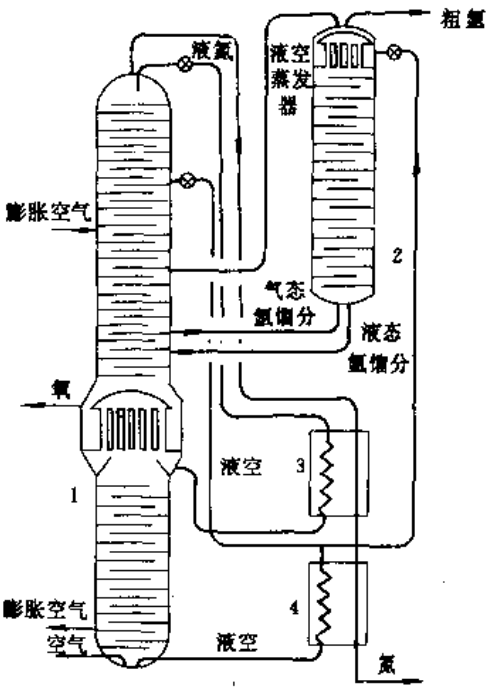


图43 空分精馏塔系统

1—空分双级精馏塔；2—粗氩塔；3、4—过冷器

空分精馏塔一般采用筛板塔，小型空分装置用填料塔。但90年代以来，一些大型空分塔已采用规整填料。世界上最大的空分填料塔，直径为5m，装填500m³的规整填料。

部分空分精馏塔的技术规格见文献[66]。

4.3.4. 洗涤塔[67,68]

低温洗涤法是用液体吸收剂，使气体混合物中某个（或某些）组分被溶解，从而达到分离的目的。如焦炉气分离装置中，以液氮作为洗涤剂（吸收剂），吸收焦炉气中的CO，使焦炉气成为 N_2、H_2 混合气。洗涤塔理论板数计算与精馏塔的计算相同，塔板效率一般为30%～60%。液氮洗涤塔的典型结构见图44[68]。

4.3.5. 分凝器

分凝过程是部分冷凝过程，它根据混合气体中各组分冷凝温度的不同，达到分离混合物的目的。主要用于分

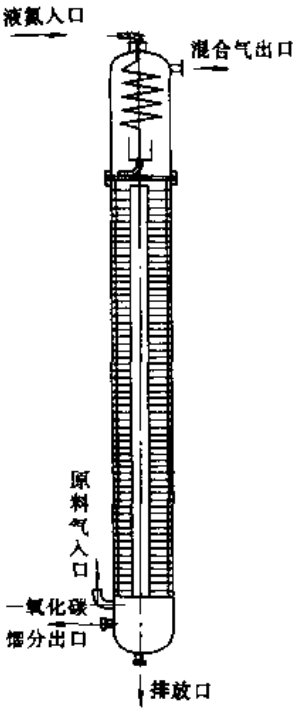


图 44　液氮洗涤塔结构图

离沸点相差较远的混合物，如 N_2-He、N_2-H_2、CH_4-H_2 及 CH_4-He 等混合气。图 45 是将空气分离成富氧空气和氮气的分凝器的结构示意图。

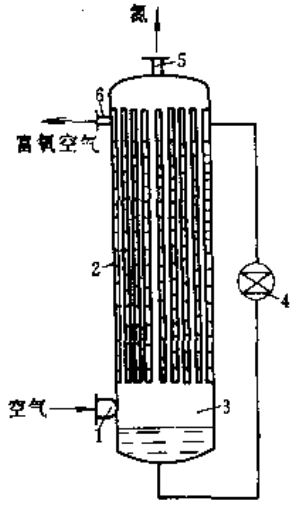


图 45　分凝示意图

1—空气入口；2—分凝器管；3—分凝器釜；4—节流阀；5—氮气出口；6—富氧空气出口

按被冷却的混合物和已冷凝的液体流向异同，分凝器可分为并流冷凝与逆流冷凝两类，如图 46 所示。当冷物流无相变时，采用并流冷凝较好；当冷物流有相变时，采用逆流冷凝为宜。分凝器的近似计算见文献 [69]。

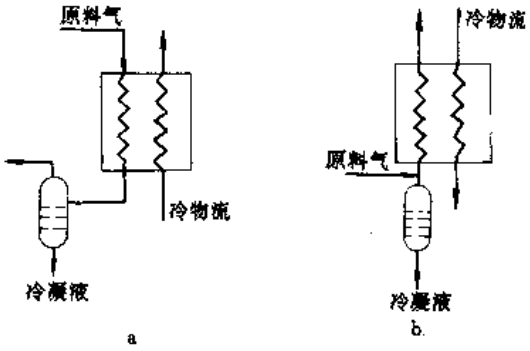


图 46　并流冷凝与逆流冷凝

a. 并流冷凝；b. 逆流冷凝

4.3.6.　冷凝蒸发塔

在逆流冷凝时，为了得到含低沸点组分较少的凝液，可采用如图 47 所示的冷凝蒸发塔。在塔内，上升气体中有一部分组分在塔的上部冷凝下来（塔上部是逆流冷凝），凝液中被溶解的易挥发组分在塔下部蒸发出来（塔下部实质上是解吸过程）。

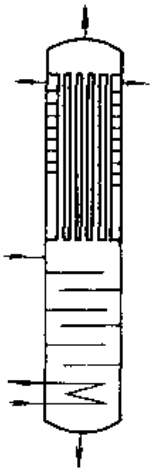


图 47　冷凝蒸发塔示意图

冷凝蒸发塔多用于制取 Ar、Ne、He 等稀有气体和多组分混合物的分离。图 48 为分离 Kr、Xe 的螺旋式冷凝蒸发塔的结构。

4.3.7.　大型色谱分离器

大型色谱分离法是在色谱分析的基础上发展起来的，将一种气体混合物加入载气中，通过色层柱层析分离，可得到载气和某一组分的几个二元混合物，然后再将这些二元混合物逐一分离。大型色谱分离法适用于中、小型规模生产[70]。

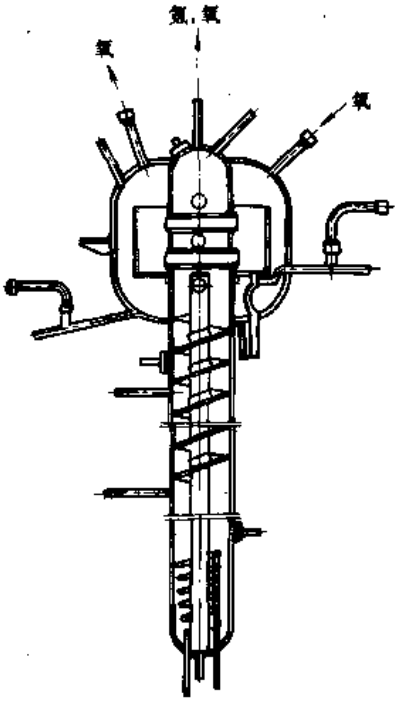


图 48 螺旋式冷凝蒸发塔

4.4. 低温液体的贮运[71,72]

低温液体（液化天然气、液氧、液氢、液氮、液氢、液氖及液氟等）的贮运有两种方式：一是用低温容器；一是用管道输送。

低温容器分固定式（用于贮存）及运输式（用于运输）两类。运输式容器又有陆运、水运及空运之分。陆运容器与运输工具结合在一起称为槽车。槽车又有铁路槽车及拖车（用汽车或电车牵引）两种。依工作压力，低温容器分低压容器（或敞开，或在接近大气压力下工作）与高压容器（在1.5～3.0MPa压力下工作）。低压容器用于贮存与运输；高压容器置于消费中心，通过管网向用户供给低温液体或气化后供给气体。

4.4.1. 低温容器的典型结构

有3种结构形式：杜瓦容器[73]、多层绝热低温容器及运输式贮槽，贮槽的结构图示于图49。杜瓦瓶的典型技术特性见表8[73]。

表 8 高真空绝热杜瓦瓶的技术特性

有效容积 L	贮量,kg		空瓶重 kg	外形尺寸 mm		日气化率,%	
	氧	氮		外径	高度	氧	氮
5	5.7	4.01	4.5	220	450	16.8	24
15	17.1	12.03	13	370	700	9.6	13.7
30	34.2	24.06	25	510	820	7.0	10.0
50	57	40.1	40	560	840	4.63	6.58
100	114	80.2	73	560	1421	4.21	6.00

4.4.2. 低温容器设计要点

设计低温容器需考虑几个问题。

（1）形状与尺寸 低温容器一般作成球形或圆筒形。球形可使器壁较薄，单位体积表面积最小，以减少跑冷损失且省材。容器尺寸根据设计容量确定，必须注意实

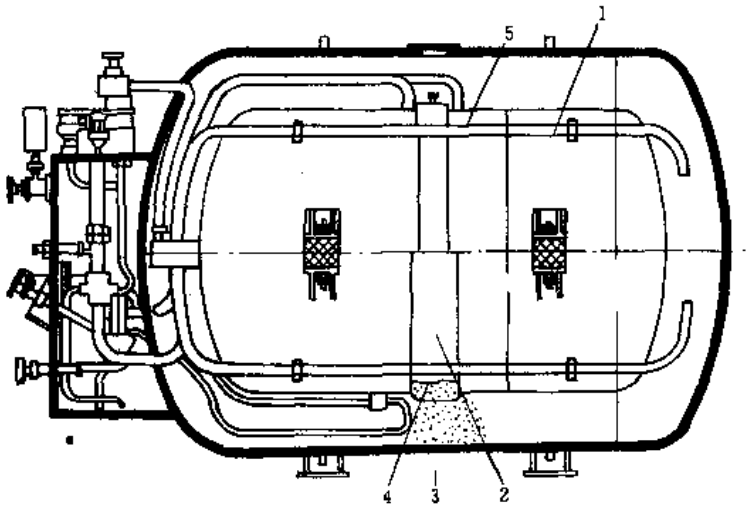


图 49 ZY-300型液氧贮槽

1—抽空管；2—吸附腔；3—绝热层；4—吸附剂；5—内胆

际容积应大于有效容积，留 5%～10%的蒸气空间，以保证安全。

(2) 绝热型式　绝热型式分普通绝热（由绝热材料及其辅助材料与容器壁、管壁结合在一起）、真空绝热（又分高真空绝热、真空粉末或真空纤维绝热）与真空多层绝热 3 种。一般液氧温度以下容器才用真空绝热；小型液氧、液氮容器用高真空绝热，大型容器用真空粉末或真空纤维绝热；液氢、液氦容器及管道，一般用真空多层绝热，贮运容器也可用有液氮保护屏的高真空绝热。

(3) 材料及结构　选用金属材料应考虑材料在低温下的机械性能，内胆则应考虑材料与低温液体的相互作用。一般低温材料的选择可参考表 9。

表 9　低温材料选择

低温容器	参考选用材料
内胆	铜，铝合金，奥氏体不锈钢
液氧容器内胆	蒙乃金属，不锈钢
LNG 贮槽	9%的不锈钢
外壳	碳钢
内胆与外壳间的支撑件	不锈钢，钛合金

注：容器壁厚及支撑件尺寸应通过强度及稳定性计算。

(4) 管道布置　低温容器上布置的管道主要有进液、排管、放气管、排污管、仪表管及其他必要的管道。这些管道是热量传入的“热桥”，应用导热系数小的材料，管道数量尽可能少，管径尽可能小，管壁尽可能薄，且管长应足够长。若管道两端分别焊在内胆与外壳上，为防止不同温度的不同收缩，管道在绝热层内应弯成 U 形、环形或螺旋形，或加伸缩节。

(5) 逃逸气体的回收　低温液体贮运中，因外部热量传入而不断引起气化，经常有气体向外逃逸。对较贵重气体（稀有气体、天然气等），应设法回收。回收方法有两种：一是用压缩机压入气瓶；另一种是用小型液化器使其液化，再返回贮槽中。

4.4.3.　低温液体的管道输送

管道输送低温液体的情况有两种：一是容器之间移注，另一是长距离输送。容器之间移注（如由贮槽移注入槽车或由槽车移注入贮槽）方法有 3 种：重力输送、液泵输送及加压输送。如图 50 所示。

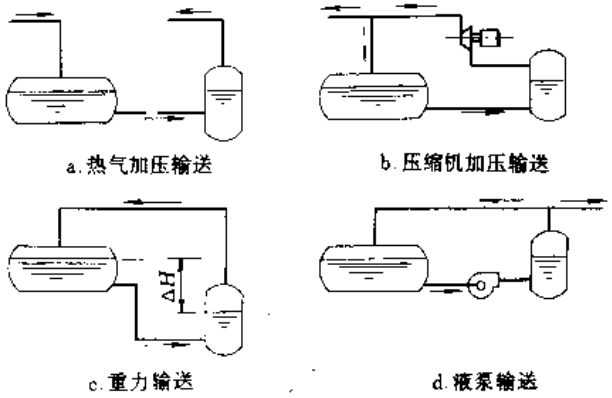


图 50　容器间移注液体的输送方法

低温液体输送管道设计应注意以下几点。

(1) 管道材料与焊接　因材料在低温下有冷脆性，一般选用紫铜管或不锈钢管，管道焊接需用惰性气体保护，紫铜管焊接也可用银焊。

(2) 胀缩问题　管道充液后长度会缩短很多，如起始温度 20℃时，用紫铜管充液氮后缩短 0.3%，因此，较长管道应设伸缩弯管或加伸缩接头，否则将会产生很大热应力。

(3) 气塞问题　管内液体受热气化时会影响液体流动，使流量减少，若管道口径小时会产生气塞现象。防止气塞的根本办法是提高工作压力和减少跑冷损失，还可在适当地方加装气、液分离器或安置放气阀。

(4) 阀杆传热　低温管道阀与普通阀结构相似，但应注意阀杆伸出部分的传热，它不仅使跑冷损失增加，而且可能造成阀门冻住，不能开、关。减少阀杆部位传热的方法一是加长阀杆，二是将阀杆断开，用拨叉使上部阀杆拨动下部阀杆。此外，还应注意低温液体输送管道的绝热。

4.4.4.　低温液体输送泵

低温液体还可用活塞泵或离心泵来输送。活塞泵用于输送压力较高、流量不大的低温液体；后者用于扬程低、流量大的情况，高压时，亦可用多级离心泵。不管哪种泵，均应注意减少跑冷损失，如可将活塞泵体作得较长，泵体与柱塞用不锈钢。离心泵还应防止气蚀现象。防止气蚀的方法：一是设计时应提高抗气蚀能力；另外使用时应提高吸入侧液体高度和使低温液体过冷。对液氢输送，在泵入口处加诱导轮以防气蚀产生。

4.4.5.　安　全

低温液体贮运中存在两个不安全因素。

(1) 低温液体在封闭容器内压力升高，有的工质有燃烧性、爆炸性，甚至对人体有毒，如液氢、液化天然气在空气中有燃烧性及爆炸性，液氧可助燃，氧漏泄对人体有毒。

(2) 材料在低温下的冷脆性及随温度变化时的胀缩问题。防止燃烧与爆炸的措施可采取：(a) 充液前将可引起燃烧杂质清除干净；(b)容器附近不应有可燃物质；(c) 对可燃液体，当蒸发量较大时，如不能回收则应设法烧掉；(d) 对液氢要防止空气凝入，对液氧要防止乙炔及其他碳、氢化合物的凝入。为防止低温液体对人体的毒

性，低温容器房必须有通风设备。此外设计时也应注意金属材料的胀缩问题。

5. 应 用

液化天然气（liquid natural gas，LNG）和液化石油气（liquid petroleum gas，LPG）是世界的重要能源及工业原料。它们不仅燃烧热值高，而且对环境污染少，是理想的工业、民用燃料和重要的化工原料。

天然气按来源分为油田伴生气、气田气和气井气；按组成分为干气和湿气（甲烷含量在90%以上的称为干气；湿气除90%以下的甲烷外，还有C_2～C_6等碳氢化合物及少量的N_2、CO_2、He、H_2S等杂质）。

中国LNG和LPG工业起步较晚，80年代以前引进一些装置，80年代以后，逐步形成较完整的科研-设计-生产队伍，基本上有能力自行设计生产装置。如四川简阳空分厂开发生产的（300～500）$\times10^3m^3/d$的LPN成套生产装置，代表了中国的技术水平。

石油气分离装置的典型代表是乙烯、丙烯装置。

空气分离装置主要生产氧、氮、氩等工业气体。世界上主要5个大跨国工业气体集团[74]是法国液化空气公司（AL）、英国氧气公司（BOC）、美国联合碳化物公司（UCC）与美国空气产品与化学品公司（APCI）、瑞典的AGA公司及日本的帝国酸素公司。中国有十几个空气分离设备厂（或制氧机厂），主要有杭州制氧机厂、开封空分设备厂和四川简阳空分设备厂等。

低温技术生产的主要产品有气体产品和液化气体产品。气体产品有乙烯、丙烯、甲烷、乙烷、氧、氮及稀有气体；液化气体产品主要有液化天然气、液氧、液氮、液氩及液氦等。

5.1. 石油气分离装置

石油气深冷分离装置可得到纯度高的聚合级乙烯、丙烯，还可回收富氢、丁二烯和芳烃等。它适宜于较大规模的生产，是世界上石油裂解气分离的主要方法。

石油气分离的典型装置是用深冷法分离的大型乙烯装置。世界上已有50多个国家和地区拥有几百套大型乙烯装置在运转，最大生产能力为600kt乙烯/a，中国最大的乙烯装置为450kt乙烯/a。

（1）深冷分离流程中的制冷循环[75] 石油裂解气分离流程中的制冷循环，一般用复迭制冷循环（如乙烯-丙烯复迭制冷循环）或复迭多级制冷循环。采用复迭多级制冷循环的优点是可以提供不同级位的冷量，减少能耗及不可逆传热损失。

（2）石油裂解气分离的典型流程 图51为典型的石油气深冷分离装置的流程图[76]。裂解气经急冷后进入压缩机压至0.968MPa，在碱洗塔中脱除酸性气体后再加压至3.7MPa，经分子筛吸附器脱除水分后进入冷箱1冷却，预分氢后分成4股进脱甲烷塔2，在塔顶分出H_2和CH_4，釜液进入脱乙烷塔3，在塔顶分出C_2馏分后经乙炔加氢器4、干燥器5进入乙烯精馏塔6，精馏制得纯度为99.95%的乙烯产品；脱乙烷塔3的釜液进入脱丙烷塔7，塔顶分出C_3馏分后经加氢脱除甲基乙炔和丙二烯后，进入丙烯精馏塔11，精馏制得丙烯产品。脱丙烷塔7的釜液送至脱丁烷塔8，将C_4馏分与更重的组分分开。各分离塔的主要技术参数见表10。

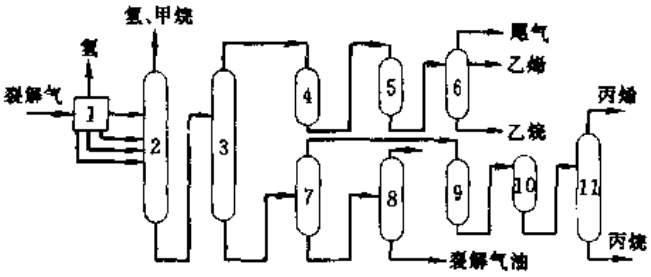


图51 300kt乙烯/a石油气分离装置流程图

1—冷箱；2—脱甲烷塔；3—脱乙烷塔；4—乙炔加氢器；5—干燥器；6—乙烯塔；7—脱丙烷塔；8—脱丁烷塔；9—丙炔加氢器；10—干燥器；11—丙烯精馏塔

由图51可见，石油气分离装置中，精馏塔占了很大比重，这些精馏塔排列次序的不同直接影响整个装置能耗的大小。

（3）深冷分离流程中精馏系统的组织[77,78] 将C个组分的混合物分离成C个纯产品，需要$C-1$个普通精馏塔（即一股原料、塔顶、塔底各一个产品的精馏塔）。精馏塔排列的次序数（或称精馏塔组合的方案数简称塔序数）S_c可用下式计算：

$$S_c=\sum_{j=1}^{c-1}S_jS_{c-j} \tag{64}$$

表10 300kt乙烯/a石油气分离装置各分离塔主要技术参数

名 称	脱甲烷塔	脱乙烷塔	乙烯塔	脱丙烷塔	丙烯塔	脱丁烷塔
塔顶温度，℃	−95.38	−13.45	−31.51	15.89	40.89	46.59
塔釜温度，℃	6.42	67.4	−7.64	82.53	50.02	110.14
塔釜压力，atm	31.73	23.83	19	7.8	17.4	4.2

注：1atm=101.325kPa。

规定 $S_1=1$，当 C 为不同数值时，可计算出不同塔序数，如表 11 所示[77]。

表 11　不同组分时的塔序数

组分数 C	2	3	4	6	7	8	9	10
塔序数 S_c	1	2	5	42	132	429	1430	4862

图 52 示出 4 组分混合物 F(A+B+C+D)分离成 4 个纯产品所需 3 个精馏塔的 5 种不同排列方案[77,78]。

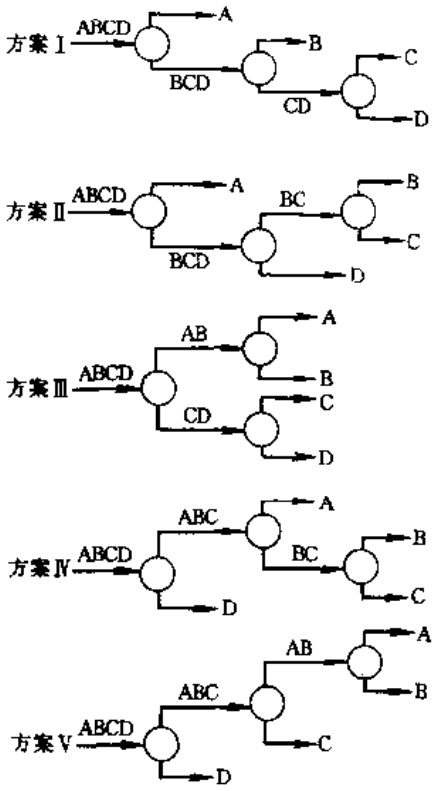


图 52　普通塔 5 种不同的组合方案

若 C 个组分的混合物分离成若干个系统产品，不仅采用普通精馏塔，还采用复杂塔(即有多股原料或有侧线抽出料)，塔序组合方案要复杂得多。

图 53～图 59 示出深冷法分离石油气装置中精馏系统的不同组织[78]。根据脱甲烷塔 1、脱乙烷塔 2、脱丙烷塔 3 和脱丁烷塔 4(见图 60)的相互位置的排列，可概括为 3 个具有代表性的深冷分离流程，即顺序流程(又称 1234流程)、前脱乙烷流程(又称 2134 流程)和前脱丙烷流程(又称 3124 流程)。根据 3 个代表流程，结合加氢位置与冷箱位置的不同，国内外的深冷分离流程可归纳如表 12 所示的一览表。

(4) 分离塔序最佳方案的选择[79,80]　确定最佳分离

表 12　国内外深冷分离流程一览表

工　厂	精馏流程次序	冷箱位置	加氢脱炔位置
装置 1(图 54)	顺序	无	无
装置 2(图 55)	顺序	后冷	后加氢
装置 3(图 56)	顺序	前冷	后加氢
装置 4(图 57)	前脱乙烷	无	前加氢
装置 5(图 58)	前脱乙烷	后冷	后加氢
装置 6(图 59)	前脱丙烷	前冷	后加氢
美 Lummus 公司	顺序	前冷	后加氢
美 Stone & Webster	顺序	前冷	后加氢
意 Brindisi	顺序		后加氢
法 Carling	顺序		后加氢
法 Fevzin	顺序	前冷	后加氢
英 Wilton	顺序	前冷	后加氢
美 Kellogg	前脱乙烷		后加氢
联邦德国 Lind	前脱乙烷	前冷	后加氢
联邦德国 Lind 低压法	前脱乙烷	CH_4—C_2H_4—C_3 三元制冷	(丙酮吸收)
荷兰 Geleen	前脱乙烷	前冷	(DMF 抽提)
意 Gela	前脱乙烷	前冷	前加氢
美 Braun	前脱丙烷	前冷	前加氢
美 UOP	前脱丙烷	后冷	前加氢、后加氢
罗马尼亚皮特什蒂			
100kt 装置	前脱乙烷	前冷	后加氢
200kt 装置	前脱乙烷	后冷	前加氢
日本三菱油化			
A 型	前脱丙烷	前冷	前加氢
B 型	前脱乙烷	前冷	后加氢

塔序方案是十分困难的。工程上常用的较好方法是先用几个简单且带有普遍性的经验规则，选出一些接近最优塔序，然后再对它们进行仔细评价以确定最终分离塔序。经验规则有 M、D、S 和 C 4 大类，见表 13。

表 13　选择塔序的经验规则

类　别		经　验　规　则
M	M_1	优先选使用能量分离剂的方法
	M_2	尽可能避免采用真空精馏及制冷操作
D	D_1	选能产生最少产品集合的塔序
S	S_1	先移除腐蚀性和危险性的组分
	S_2	将最困难的分离放在塔序的最后面
C	C_1	先分离出含量最多的组分
	C_2	优先采用等摩尔切割

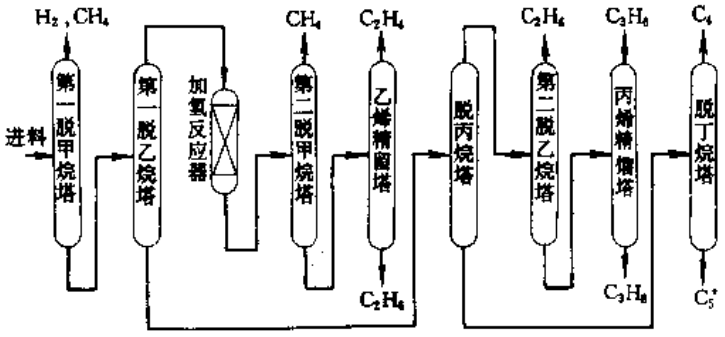


图 53 深冷分离顺序流程简图

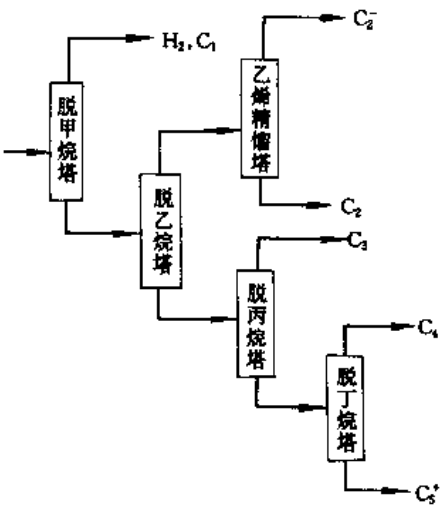


图 54 装置 1 深冷分离流程示意

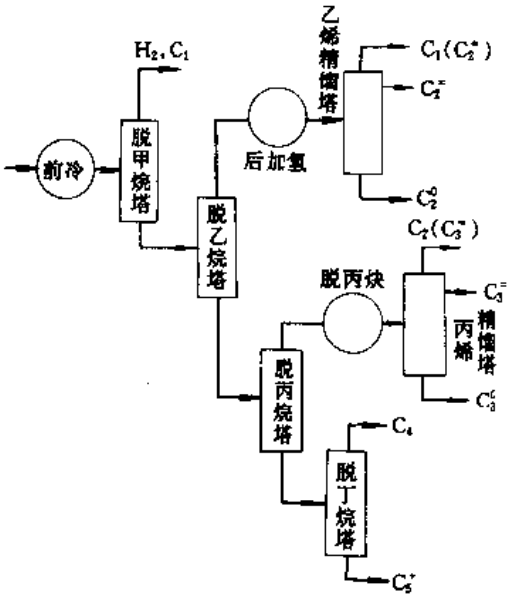


图 56 装置 3 深冷分离流程示意

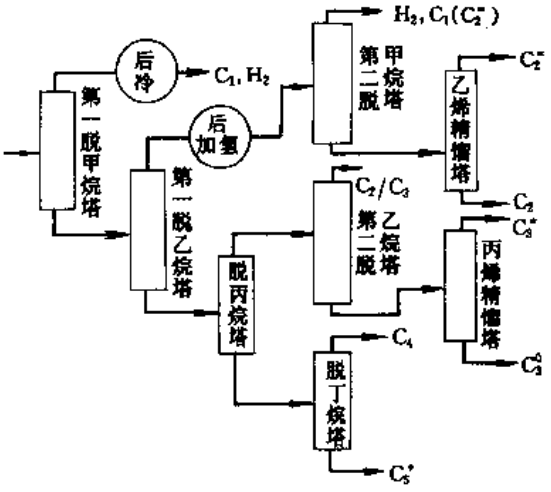


图 55 装置 2 深冷分离流程示意

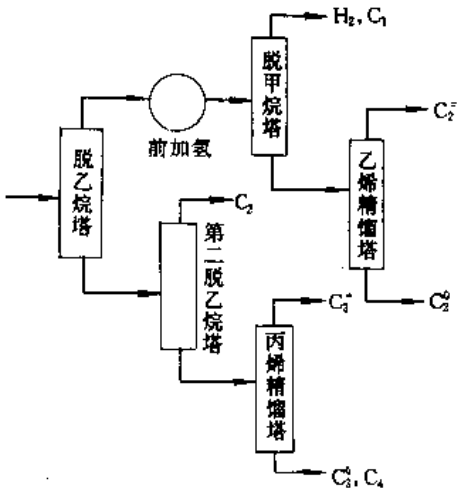


图 57 装置 4 深冷分离流程示意

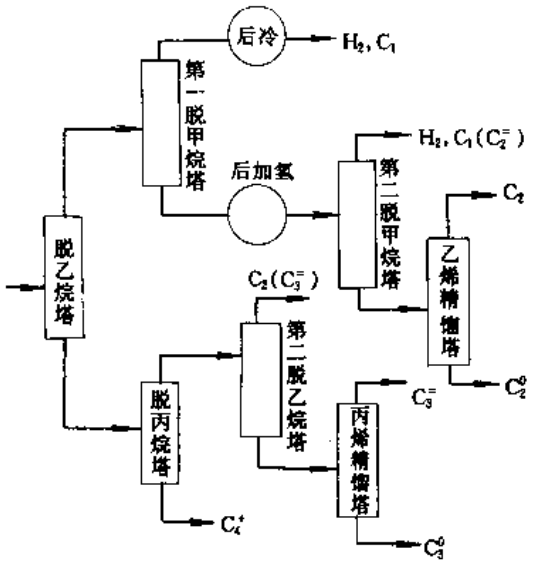


图 58　装置 5 深冷分离流程示意图

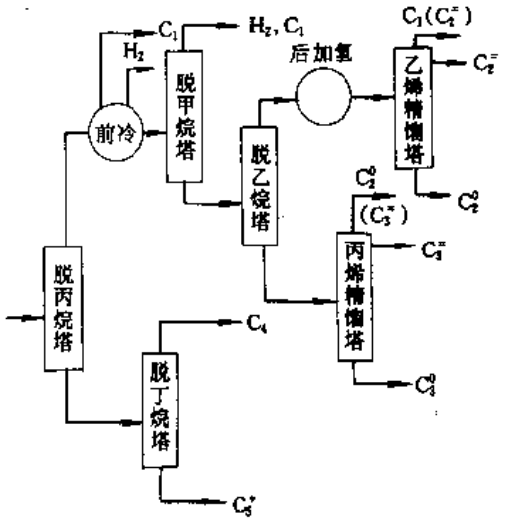


图 59　装置 6 深冷分离流程示意图

7 条经验规则的重要性按下列次序排列：

$$M_1>M_2>D_1>S_1>S_2>C_1>C_2$$

先使用前面的规则，再依次往后使用，只有当前面规则不适用时，才考虑使用下一条规则。前一条规则优先于后一条，后面的规则服从前面的规则。

对于一个具体的生产过程，需对各方面因素综合考虑。一般考虑因素及最佳方案示于表 14。

(5) 深冷分离过程的能耗[81,82]　用深冷分离方法分离混合物，必须以消耗外功作为代价。如果组成分离过程的每个过程均是理想可逆过程，则消耗的功最小，称为理论最小功 W_{min}（简称最小功）。

等温等压下将均相混合物分离成各个纯产品所需的

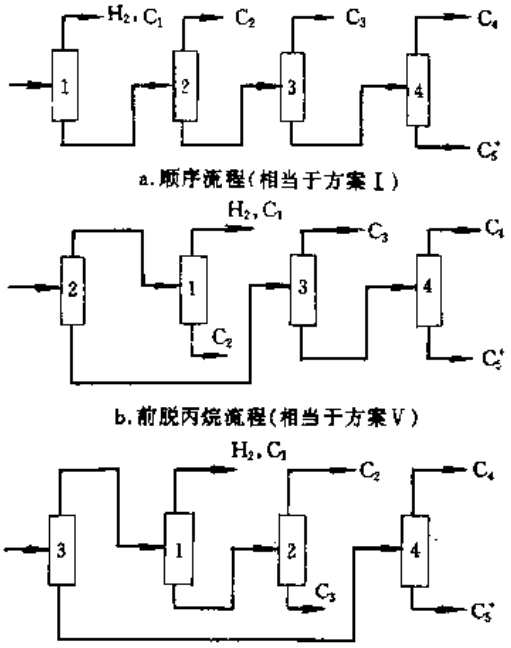


图 60　深冷分离 3 个代表性流程示意图
1，2，3，4—分别为脱甲烷塔、脱乙烷塔、脱丙烷塔和脱丁烷塔

表 14　多元精馏次序考虑因素和最佳方案

考虑因素	做　法	图 52 中最佳方案
节省热量	对液体进料高于常温的塔，轻组分逐塔气化	Ⅰ
节省冷量	对气体进料的低温塔，重组分逐塔冷凝	Ⅴ
传热效率	恶化传热系数的不凝气尽量先分出	Ⅰ、Ⅰ
操作影响	并联操作可减少相互干扰	Ⅱ
设备材料	深冷操作尽量少，可节省耐低温钢材	Ⅰ、Ⅰ
设备大小	进料中含量多的馏分尽量先分出(且从精馏来说，顶釜馏分的摩尔流率相等最有利)	Ⅰ、Ⅰ(所指馏分为A时)；Ⅱ(所指馏分为B或C时)；Ⅳ、Ⅴ(所指馏分为D时)
生产安全	有燃烧、爆炸危险或腐蚀性馏分尽量先分出	Ⅰ、Ⅰ(所指馏分为A时)；Ⅱ(所指馏分为B或C时)；Ⅳ、Ⅴ(所指馏分为D时)

续表

考虑因素	做　法	图52中最佳方案
产品质量	易聚合、易变质重馏分在釜底加热次数尽量少，釜温不宜超过聚合、变质温度	Ⅳ、Ⅴ

最小功 $W_{min,T}$ 为

$$W_{min,T}=-RT\sum_{j=1}^{C}x_{jF}\ln(r_{jF}x_{jF}) \tag{65}$$

式中 C——混合物的组分数；

r_{jF}——混合物进料中 j 组分的活度系数；

$W_{min,T}$——分离1mol原料消耗的功，kJ/kmol。

等温等压下将进料混合物分离成不纯产物的最小功为：

$$W_{min,T}=-RT[\sum_{j}x_{jF}\ln(r_{jF}x_{jF})-\sum_{i}\phi_i\sum x_{ji}\ln(r_{ji}x_{ji})] \tag{66}$$

式中 ϕ_i——产物 i 占进料的摩尔分率，%（摩尔）；

x_{ji}——产物 i 中 j 组分的摩尔分率，%（摩尔）；

r_{ji}——产物 i 中 j 组分的活度系数。

当分离过程的产物在不同于进料温度的温度下取出时，分离最小功 W_{min,T_0}，kJ/kmol 为：

$$W_{min,T_0}=\Delta H-T_0\Delta S \tag{67}$$

式中 T_0——环境温度，K。

分离最小功是一个分离过程必须消耗能量的下限，绝大多数实际分离过程的能耗远比最小功大，但不同分离过程最小功的大小，代表了它们分离难易的程度。

分离过程消耗的最小功 W_{min,T_0} 与实际消耗功 W_n，kJ/kmol 之比为分离过程的热力学效率 η：

$$\eta=\frac{W_{min,T_0}}{W_n} \tag{68}$$

影响分离过程热力学效率降低的主要因素有4种：(a)流体流动的压力降；(b)节流膨胀过程；(c)换热过程的温差存在；(d)不平衡物流在塔板上的混合。这些因素均造成分离过程有效能损失，使 η 降低。

(6) 深冷分离过程的节能途径　深冷分离过程的节能途径很多，主要有：

(a) 合理选择操作参数，如选择最优回流比 R，适宜进料热条件（q 值）及适当的操作压力等。特别是深冷分离，回流量占冷量消耗比重大，要严格予以限制；为降低深冷精馏塔的能耗，应尽量采用饱和液体或过冷液体进料。

(b) 在深冷分离中加中间冷凝器或中间再沸器（见图61和图62）。

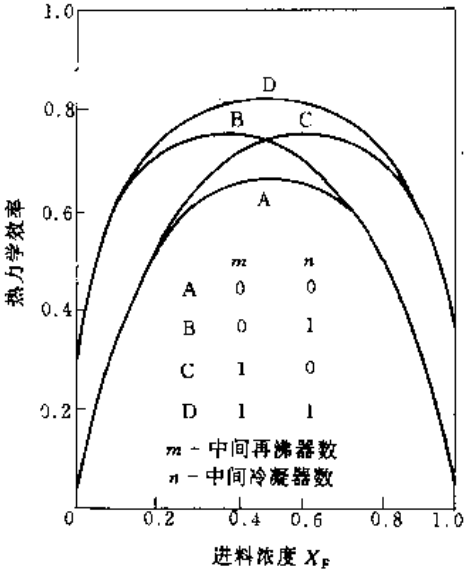


图61　在相同分离条件下，普通精馏塔与具有中间换热器精馏塔的热力学效率比较

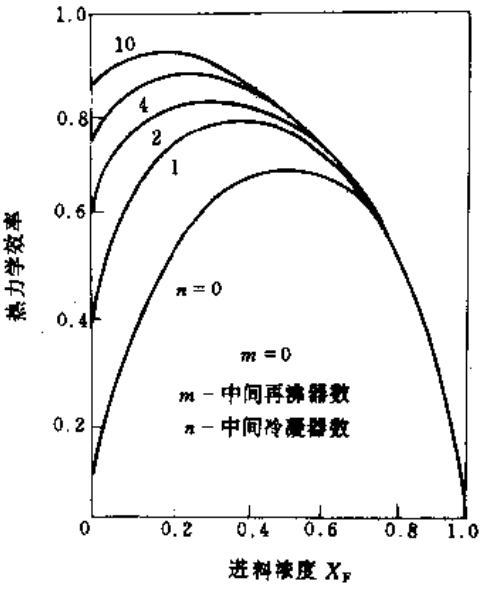


图62　在相同分离条件下，普通精馏塔与具有中间冷凝器的精馏塔热力学效率的比较

(c) 采用多效精馏。

(d) 采用热泵技术。

(e) 采用SRV精馏，它是综合了热泵技术与加中间再沸器和中间冷凝器的精馏技术而开发的一种新技术。

(f) 充分回收潜热与显热。

(g) 逐级分凝，多股进料。

表15列出降低分离过程能耗的一些方法[83]。

表 15　降低分离过程能耗的一些方法

序号	法　　则
1	如果进料混合物中不止存在一相，则首先采用机械分离
2	避免热量、冷量或机械功的损失，采用合适的绝热措施，避免排出大量热的或冷的产品、质量分离剂等等
3	避免做过于安全的设计和（或）没有必要使分离过度的实际操作，对于生产能力变动的装置，则寻求具有有效调节范围的设计
4	寻求有效的控制方案，以降低不稳定操作时的过量能耗和减少由于能量积累所引起的相互影响对过程的干扰
5	在过程的构成中，寻求可用能变化最大者（或成本费最大者）作为首要对象，通过过程的改进以降低能耗
6	在相际转移时，优先分离掉转移量少的而不是转移量多的组分
7	使用的换热器要适当，换热器如果较贵，就要寻找传热系数较高的换热器
8	尽力减少质量分离剂的流量，只要选择性可以达到要求，优先选择 K_i 大的分离剂
9	只要好用，优先选择分离因子高的方案
10	避免将不相同组成或温度的物流混合地设计
11	分清不同形式的能量以及不同温度水平的冷量和热量的价值差别，加进和引出热量要使其温度水平接近于所需要的或是所具有的值，尽量有效地利用热源和热阱之间的整个温差，例如多效蒸发
12	对于在较小温差下输入热量来进行分离的过程，可以考虑使用热泵中的机械功的可能性
13	适当地采用分级或逆流操作，以降低分离剂用量
14	当分离因子差不多时，优先选用能量分离剂过程，而其次选质量分离剂过程，同时，如有必要分级，则优先考虑平衡过程，其次才考虑速率-控制过程
15	在能量分离剂过程中，优先选择那些相变化潜热较低的分离剂
16	如果压力降在能耗方面占重要地位，应设法寻找能够降低压力降的有效的设备内件

5.2.　液化天然气及液化石油气分离装置

石油天然气的主要成分是以甲烷为主的链烷烃。

以气田气、油田气为主要对象的天然气工业是原料工业和能源工业的重要组成部分，其主要成分是 CH_4、N_2 及 C_2～C_5 的烷烃。天然气的产地因通常不集中在工业地区，所以需解决贮存和运输问题。而液化天然气的体积只有原来的 1/625，故将天然气液化是大量贮存及远距离运输的重要方法。液化天然气（LNG）作为世界上一种新兴的工业，在经历了 30 年的蓬勃发展以后，产量以年平均 20%的速度增长。国外技术已十分成熟，已形成从 LNG 工厂、运输、接收终端、卫星站到用户利用的完整系统。截至 90 年代初，全世界有 160 多套 LNG 装置在运转，其产量约占国际天然气贸易总量的 25%[84,85]。

1941 年在美国 Cleveland 建成世界上第一座工业规模的天然气液化的装置。1964 年，法国设计的第一座大型液化天然气装置——Kenai 装置在阿尔及利亚的 Arzew 工厂投产，并首次实现了大规模液化天然气槽船运输。1989 年，澳大利亚建成的 Burrp 液化厂，液化装置的生产能力比 1964 年 Arzew 厂的装置增大了 6 倍。90 年代，倾向建设生产能力为 $135\times10^4m^3/d$ 的大型天然气液化装置[86]。

早期的液化装置采用复叠式制冷液化循环，用丙烷、乙烯和甲烷三种制冷剂，系统相当庞大。1972 年建成的液化装置，均采用美国空气产品和化学品公司（Air Products and Chemisticals，简称 APCI）开发的 MRC 循环。

天然气液化技术包括：天然气预处理，天然气的液化贮存，LNG 汽化，冷量回收和安全技术等内容。

根据液化能力的大小及使用要求，天然气液化工厂通常分为两大类：基本负荷型液化装置和调峰负荷型液化装置。基本负荷型液化装置生产的 LNG 主要供应远离气源的地区使用或作为外运出口，该装置液化与贮存是连续进行的，装置设备较多，规模较大，标准状态下液化能力一般为 $10^6m^3/d$ 以上。调峰负荷型液化装置主要用于调节工业高峰负荷或冬季民用取暖的补充燃料，一般附属于输气管线系统。该装置液化容量较小，而贮存容量相对较大，通常按季节周期运行。

天然气液化循环主要分 3 类：(a)复叠式制冷循环（或阶式或串联蒸发冷凝循环）；(b)混合制冷剂循环（MRC）；(c)膨胀机循环[87]。

液化石油气（LPG）[88]随着石油工业的发展不仅产量不断增长，而且逐步加以综合利用。将 LPG 作为化工原料的价值要比单纯作为燃料的价值高 5～10 倍[89]，而且还可改善、提高远距离输送能力。90 年代以来，世界各国 LPG 工业发展十分迅速，其中亚洲、中东及拉丁美洲发展尤为突出。1994 年，世界 LPG 产量为 164.7Mt，预计到 1998 年，产量将增到 193.9Mt，增加 17.1%[90]。

中国四川天然气产量约占全国天然气总产量的 44%，但因多为贫气，很少建 LPG 装置。中国 LPG 装置多建在各油田。四川简阳空气分离设备厂已为国内提供了 20 余套 LPG（或 LNG）装置。

由天然气加工处理成 LPG 的分离方法分浅冷法

(－45℃以上)和深冷法。80 年代后期以来，中国建立和改造的 LPG 分离装置多用由膨胀机制冷的深冷法。

5.2.1. 基本负荷型天然气液化装置

基本负荷型天然气液化装置应用最多的是采用丙烷预冷的 MRC 循环。如图 63 所示。该装置液化能力为 $424.5\times10^4m^3/d$。

状态为 21.1℃、515kPa 的天然气进入吸收塔，采用环丁砜法吸收净化去除原料气中的 CO_2 及 H_2S；然后通入高压丙烷换热器冷却至 21℃左右，使 70%的水分被冷却分离出来，再用分子筛深度脱水，再进入重烃回收塔分离重烃，用丙烷预冷到－34.4℃，在 4000kPa 的压力下进入混合制冷剂循环的低温换热器被冷却，液化，过冷，而后送入贮槽。

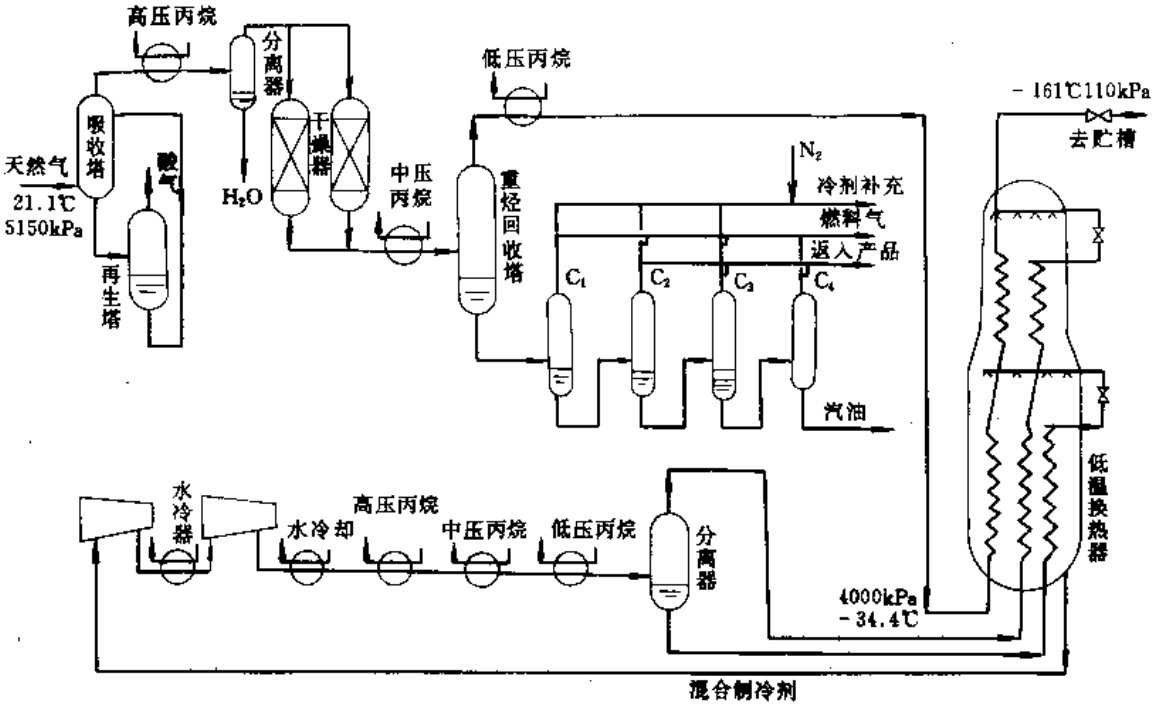


图 63 文莱天然气液化装置流程图

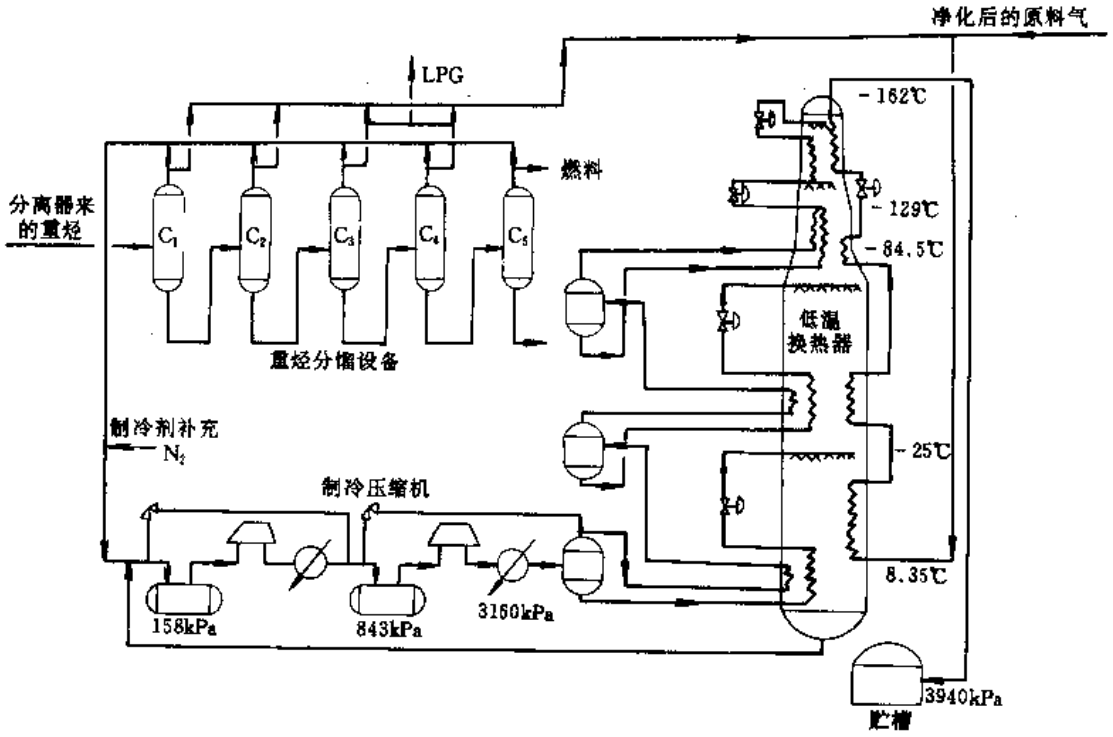


图 64 利比亚伊索工厂天然气液化装置流程图

混合制冷剂由氮、甲烷、乙烷、丙烷组成，氢由空分装置提供，其他组分由天然气分离出的重烃提取。

图 64 为采用闭式循环混合制冷循环的大型基本负荷型天然气液化装置。该装置的总液化能力为 $10.75\times10^6m^3/d$。

图 65 为阿尔及利亚建造的世界第一座大型基本负荷型天然气液化流程图。采用丙烷、乙烯和甲烷组成的复叠式制冷循环，生产能力为 $1.84\times10^6m^3/d$。

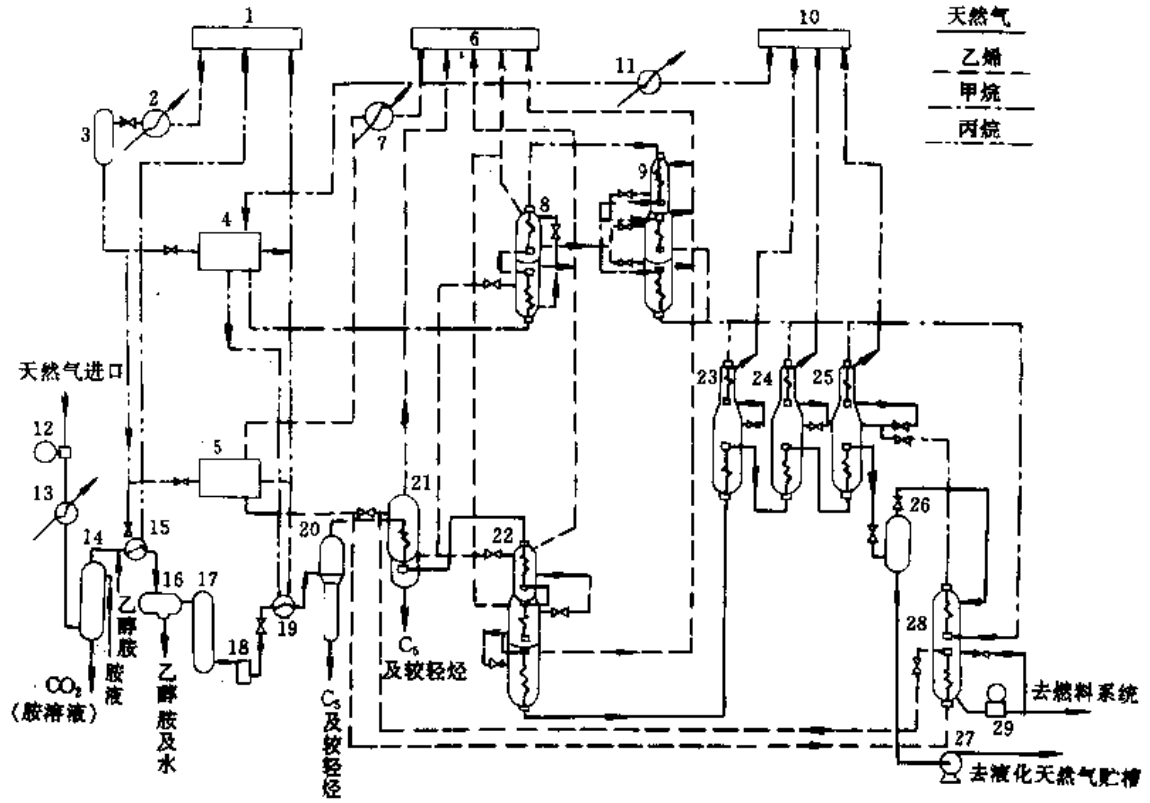


图 65　卡麦尔天然气液化装置流程图

1—丙烷压缩机；2，7，11，13—水冷却器；3—丙烷贮槽；4—丙烷-甲烷冷却器；5—丙烷-乙烯冷却器；6—乙烯压缩机；8,9—乙烯-甲烷冷却器；10—甲烷压缩机；12—原料气压缩机；14—二氧化碳吸收塔；15,19—天然气冷却器；16—脱水器；17—干燥器；18—过滤器；20—汽提塔；21—重烃分离器；22—乙烯冷却器；23,24,25—甲烷-天然气冷却器；26—天然气闪蒸槽；27—液化天然气泵；28—天然气换热器；29—天然气压缩机

表 16　3 种制冷循环主要指标的比较

比　较　项　目	复迭式制冷循环	闭式混合制冷剂循环	丙烷预冷的混合制冷剂循环
每天用于生产液化天然气的气量，10^4m^3	1087	1087	1087
每天用作厂内燃料的气量，10^4m^3	168	191	176
每天进厂天然气总量，10^4m^3	1255	1278	1263
制冷剂压缩机功率			
丙烷压缩机，kW	58971		45921
乙烯压缩机，kW	72607		
甲烷压缩机，kW	42810		
混合制冷剂压缩机，kW		200342	149886
总功率，kW	175288	200342	195807
热交换器总面积			
翅片式换热器，m^2	175063	302332	144257
绕管式换热器，m^2	64141	32340	52153
需要钢材及合金，t	15022	14502	14856
工厂总投资，10^4 美元	9980	10070	10050

这3种液化装置主要指标如表16所示。

60年代末期工业上还发展了一些改进型的混合制冷剂循环，如双压混合剂制冷循环等。

5.2.2. 高峰负荷型天然气液化装置

世界各国投产建设的天然气液化装置大多数为高峰负荷型天然气液化装置。

高峰负荷型液化装置采用的制冷循环分为天然气直接膨胀制冷循环、用氮膨胀制冷循环及氮-甲烷膨胀制冷循环，如图66～图68。

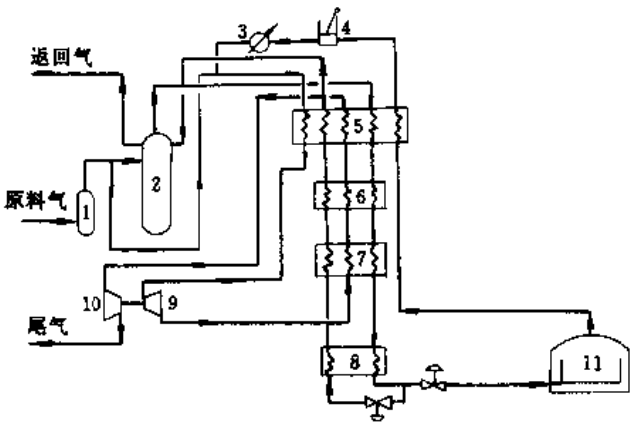


图66 天然气直接膨胀制冷的液化装置流程图
1—脱水器；2—脱二氧化碳塔；3—水冷却器；4—返回气压缩机；5，6，7—换热器；8—过冷器；9—膨胀机；10—压缩机；11—贮槽

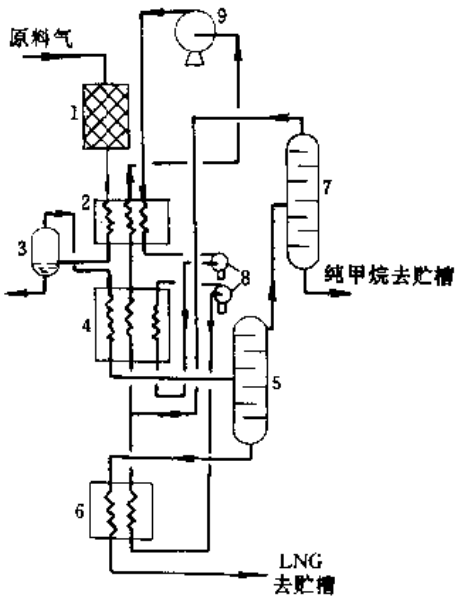


图67 采用氮膨胀制冷循环的天然气液化装置原理流程图
1—预处理装置；2，4，6—换热器；3—C_2^+以上重烃分离器；5—氮汽提塔；7—氮-甲烷分离塔；8—氮透平膨胀机；9—循环压缩机

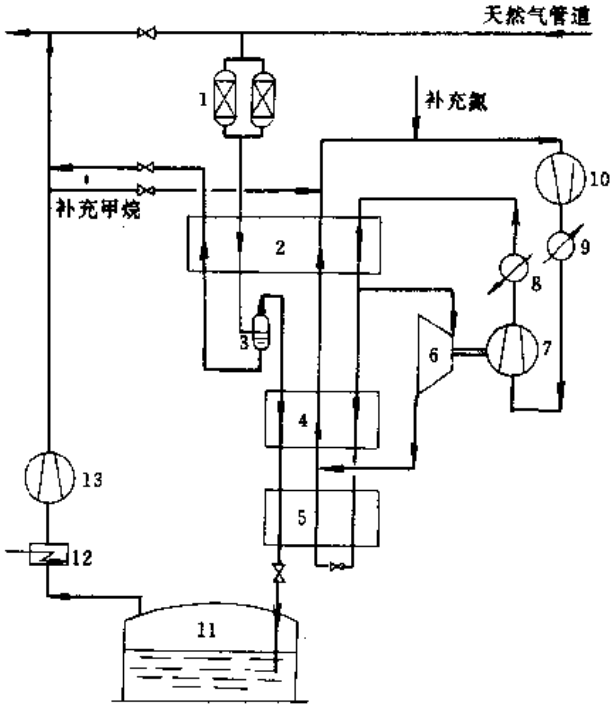


图68 氮-甲烷膨胀制冷循环的天然气液化装置原理流程图
1—预处理装置；2，4，5—换热器；3—重烃分离器；6—透平膨胀机；7—制动压缩机；8，9—水冷却器；10—循环压缩机；11—贮槽；12—预热器；13—压缩机

天然气直接膨胀制冷循环是指直接利用气田采的有压力的天然气在膨胀机中绝热膨胀到输送管道的压力而使天然气液化的循环。

该装置原料气组成为：CO_2 900～4000cm³/m³，H_2S 0.75～4.5mg/m³，硫化物约6～70mg/m³。压力为2670kPa，经天然气膨胀机绝热膨胀到约490kPa的压力。循环液化率为10%。处理原料气量56.6×10⁴m³/d，装置液化能力5.7×10⁴m³/d。

这种装置特别适用于管线压力高，实际使用压力低，中间需要降压的地方，其突出优点是可利用天然气在输送管线的压力差膨胀制冷，几乎无电耗。

图69、图70为膨胀机循环[89]。

使用深冷技术制取LPG的典型流程如图71[91]。

进入装置的原料气需先清除CO_2及H_2S以防冻结阻塞管道。净化后的低压原料气进入透平膨胀机1加压，与另一股高压原料气汇合进入切换式分子筛2脱除水分；干燥后的原料气进入换热器3中被冷却，部分冷凝成液体；出换热器3的气液混合物约为－45℃，进入分离器4中，分离出液体，该液体再返回换热器3回收冷量后进入脱乙烷塔5；由分离器4顶部出来的气体经透平膨胀机6膨胀降温，进入分离器7分离出的液体作为脱乙烷

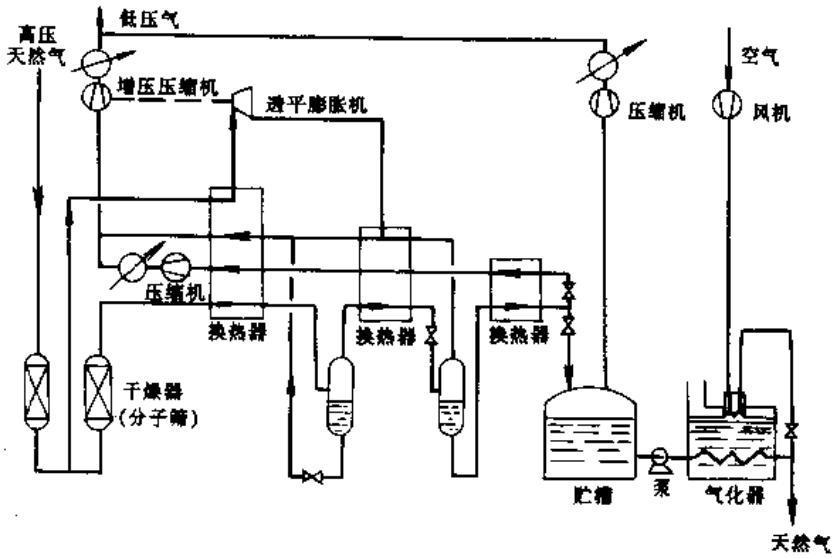


图 69　高压天然气膨胀机循环流程图

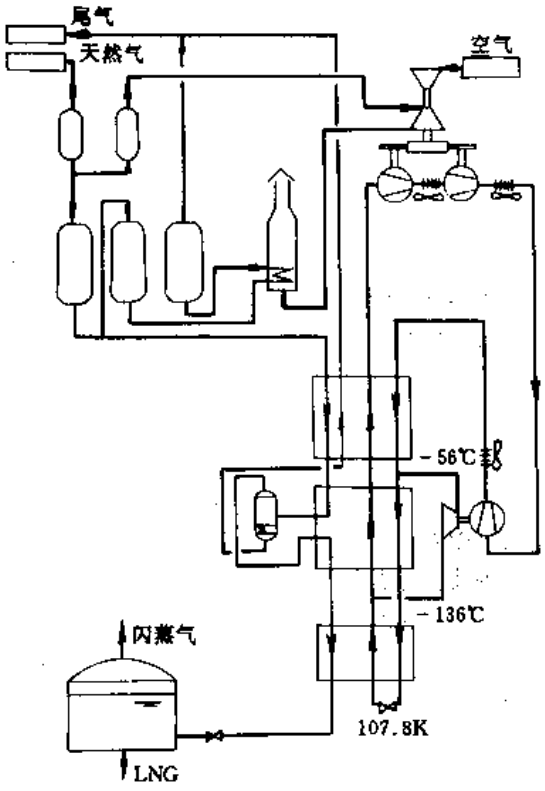


图 70　N_2/CH_4 膨胀机循环流程图

塔的另一股原料，气体进入透平膨胀机 1 膨胀后再进入分离器 8 进行气液分离，从分离器 8 中出来的气体温度降为－64.5℃。透平机 6、1 做功驱动压缩机给进料气体及残气加压后输出。从脱乙烷塔顶部出来的残余气体与

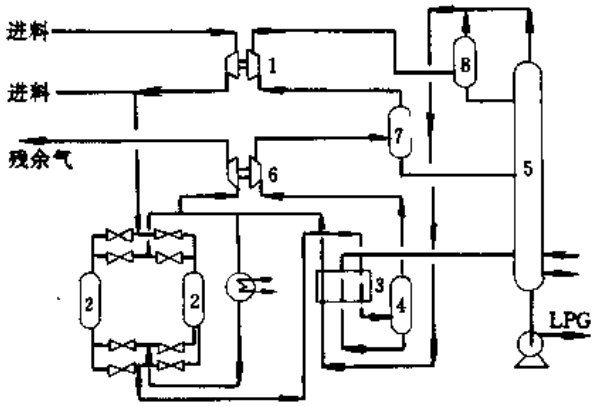


图 71　液化石油气 LPG 的回收
1，6—透平膨胀机；2—分子筛；3—换热器；
4，7，8—分离器；5—脱乙烷塔

分离器 8 出来的气体混合通过换热器 3，将由分离器 4 底部出来的液体预冷，出换热器 3 后残余气体的压力为 250kPa，从脱乙烷塔底部得到的 LPG 加压到 1500kPa 后输出。

图 72 为从焦炉气中以深度冷冻法分出氮、氢、甲烷等合成氨原料气。

5.3.　空气分离装置

空气分离装置是将空气液化后根据各组分沸点的不同，再在精馏塔内进行分离，最后获得氧、氮或同时提取一种或几种稀有气体（Ar、Ne、He、Kr、Xe）的装置。它由 4 部分组成：(a) 产生冷量的制冷系统；(b) 净化原料系统；(c) 精馏系统；(d) 能量回收（即热交换）系统。

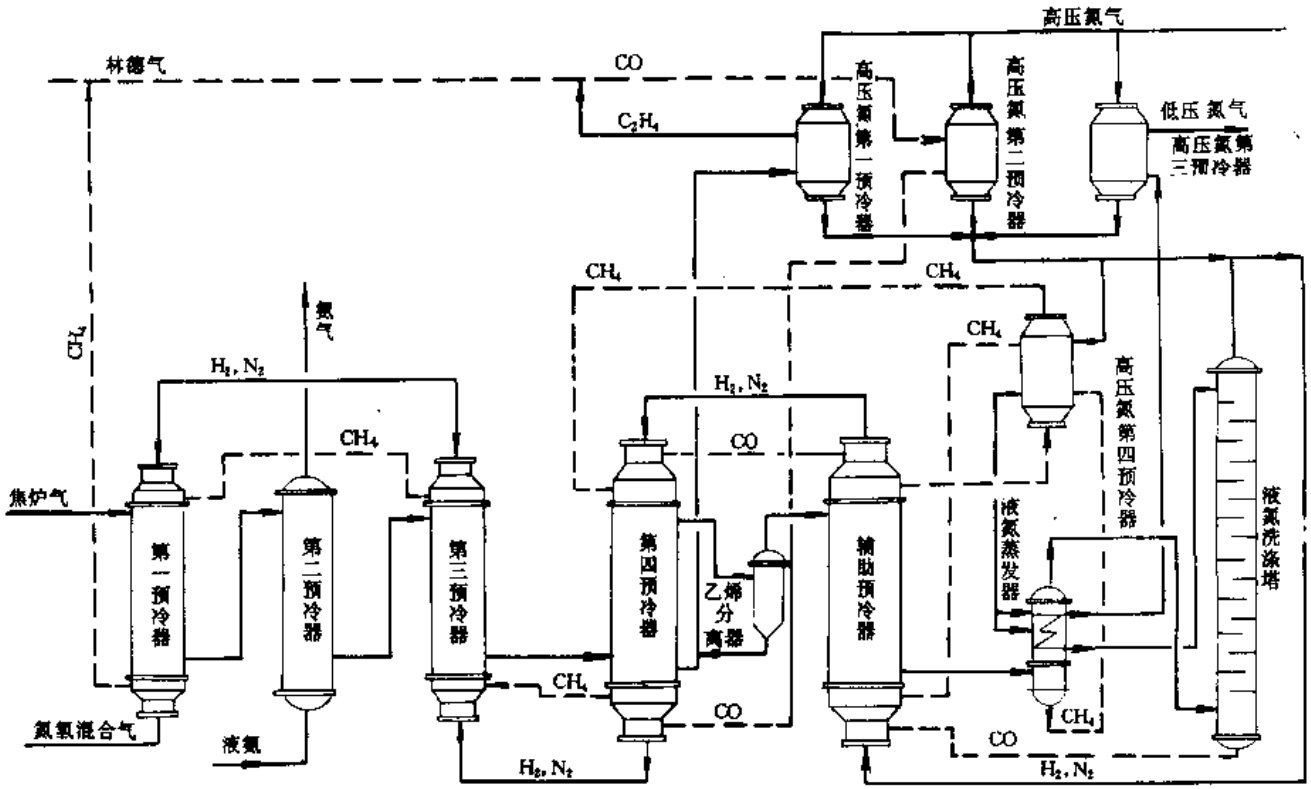


图 72 焦炉气深度冷冻法

1902 年德国制成第一台单级精馏的空分装置，经过几十年的发展，空分技术中的制冷系统日趋成熟，主要在净化系统和分离方法上不断改进。发展趋势是：(a) 采用分子筛吸附器净化空气；(b) 进入 90 年代以来，特别在中、小型制氧、制氮装置中，变压吸附和膜分离技术得到应用，大有从非低温分离取代传统的低温分离(即低温精馏）的趋势。

空分装置生产的氧、氮、氩及稀有气体在化学工业中应用十分广泛，其主要用途如下。

（a）制合成氨生产的原料气；

（b）用作化工产品的氧化剂；

（c）强化化工生产过程；

（d）用作化工生产的保护气等。

图 73 是典型的空分装置流程示意图。空气经压缩机 1 压缩后在冷却器 2 及氟里昂蒸发器 3 中降温，经水分离器 4 脱除大部分水分后进入分子筛吸附器 5，脱除水分和二氧化碳及碳氢化合物。预冷干燥后的空气进入换热器 6 冷却，经乙炔吸附器 7 脱除乙炔，在液化器 8 中液化后进入下塔 9。下塔精馏得到液氮和富氧液空。液空经节流送入上塔 11 中部；液氮经过冷器 12 节流送入上塔顶部作回流液。上塔精馏得到气氧、气氮，并经换热器 6 复热后作产品输出；上塔侧线抽出污气氮，经换热器 12、8 复热后入透平膨胀机 13，膨胀后，再经 8、6 复热，供吸附器再生用或放空。

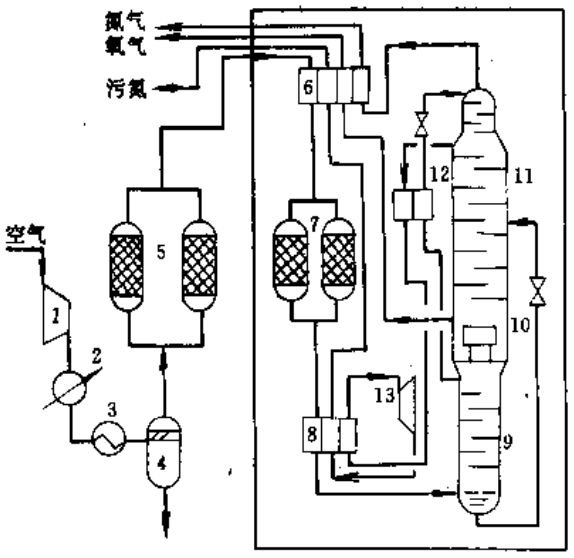


图 73 100t/d O_2 空分装置流程图

1—压缩机；2—后冷却器；3—氟里昂蒸发器；4—水分离器；5—分子筛吸附器；6—主换热器；7—乙炔吸附器；8—液化器；9—下塔；10—冷凝蒸发器；11—上塔；12—液氮过冷器；13—透平膨胀机

该装置的特点如下：(a)用分子筛吸附器吸附水分和二氧化碳；(b)用板翅式换热器，换热效率高；(c)采用高效透平膨胀机；(d)上塔是具有辅塔的双级精馏塔，冷凝-蒸发器将上、下塔联在一起，冷量利用合理。

5.4. 稀有气体制取装置[92]

氦、氖、氪、氙和氡因在大气层和地壳中含量少，统称为稀有气体，又因化学性稳定，又称为惰性气体。

制取稀有气体的原料主要有空气、天然气和合成氨尾气等。制取的工艺有物理方法和化学方法，实际制取工艺是多种分离方法的组合。

由空分装置制取稀有气体[93,94]是应用最多的工艺。图 74～图 76 为 10000m³/h 空分设备提取氩、氖、氦、氪、氙的生产流程示意，它是目前中国应用于生产实践的较为成熟的工艺。

5.4.1. 氩的提取

氩馏分从空分精馏塔的上塔抽出，先在粗氩塔 2 中制得 96%的粗氩。粗氩在除氧净化装置中，依靠加入氢气在接触炉 9 中燃烧除氧、氢氧化合生成水，同时放出大量热量。经空冷器 10、水冷器 11 和氟里昂冷却器 12 冷却后，在水分离器 13 中分离出水，最后经分子筛干燥器 14 深度脱水，便得到除 96%的氩外还有少量氢、氮的混合气，叫工艺氩。工艺氩再在精氩塔 5 中精馏得 99.999%以上的精液氩。产品精氩送到液氩贮罐 15，经液氩泵 16 加压，汽化器 17 气化后送到灌瓶站，见图 74。

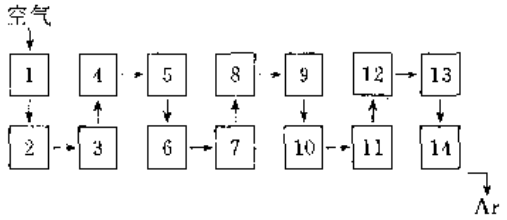


图 74　氩生产流程示意

1—空压机；2—除 CO_2 设备；3—分子筛干燥器；4—空分精馏塔；5—粗氩塔；6—除氧设备；7—氩干燥器；8—精氩塔；9—氩贮罐；10—液氩贮槽；11—液氩泵；12—液氩蒸发器；13—充氩台；14—氩钢瓶

5.4.2. 氖、氦的提取

在空分精馏塔 1 中，氖、氦是不凝气体，主要聚集在主冷凝蒸发器的顶部气体和液氮回流液中。氖、氦的生产过程分 3 个步骤。

(1) 由主冷凝蒸发器提出含有氖、氦成分的气氮和液氮，分别送到氖、氦浓缩塔 2 中进行浓缩，塔顶得到粗氖、氦，并送到除氢装置 5 中除氢。

(2) 粗氖、氦气除氢。粗氖、氦气在贮气囊中积蓄到一定量后，便送到除氢装置。除氢的机理是采用高压低温下氢冷凝与低温硅胶吸附氢，串联起来除氢。

(3) 氖、氦的分离与净化。除氢后的氖、氦气在氖、氦分离装置 6 中利用氖、氦沸点相差 22.88K，使氖液化从而达到分离目的。纯氦气再入氦净化装置(串联 7 个活性炭吸附器)除去杂质，得到 99.999%的高纯氦，复热后压缩充入钢瓶。见图 75[94]。

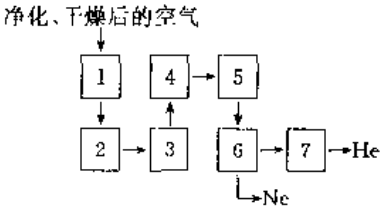


图 75　氖、氦生产流程示意

1—精馏塔；2—氖、氦浓缩塔；3—除氢装置；4—贮气囊；5—除氢装置；6—氖、氦分离装置；7—氦净化装置

5.4.3. 氪、氙的提取

氪、氙的提取分两个步骤。

(1) 粗氪、氙的提取　从空分精馏塔 1 的循环液氧泵入口前抽取液氧，经过硅胶吸附器 4 除乙炔等碳氢化合物后进入氪塔 2，将氧蒸发出去，塔底得到粗氪、氙，经除甲烷装置 5 除甲烷并经干燥后送到二氪塔 3 进行精馏，塔顶排出氧气，塔底得到氪、氙混合液。

(2) 氪、氙分离与氙净化。二塔底的氪氙液入贮液槽，经气化后送净化间除甲烷、二氧化碳并经干燥后入三氪塔(即氪氙分离装置 6)，根据塔顶温度及塔压的变化，把握排气时机，先排出氧气(含有氖、氙成分)，返回一氪塔，接着排出粗氪气，最后从塔底排出粗氙气。

粗氪气经催化加氢除氧并干燥，再用热水气化，充入钢瓶，得到 99.99%的产品氪气；

粗氙入净化装置 7 中除去杂质并干燥，再经气化充入钢瓶，制得 99.99%的产品氙气。见图 76[94]。

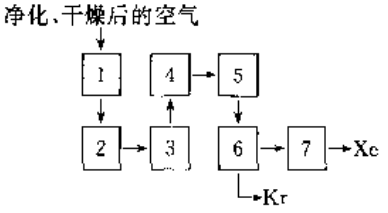


图 76　氪、氙生产流程示意图

1—空分精馏塔；2—氪塔；3—二氪塔；4—吸附器；5—除甲烷装置；6—氪、氙分离装置；7—氙净化装置

5.4.4. 其他气体中提取稀有气体

(1) 从合成氨尾气提取氩的工艺[95,96]　一般分为合

成后排放尾气的低温分离和合成气进入合成塔前的液氨洗涤低温分离两大类。

合成氨尾气提氩流程的低温部分[96]包括液氨洗涤塔3、脱甲烷塔4、氩分离塔5，系统冷量由带膨胀机11的高压氮循环供给，该低温部分将尾气分离成3个产品：液氩、合成气和甲烷（燃料气），见图77。

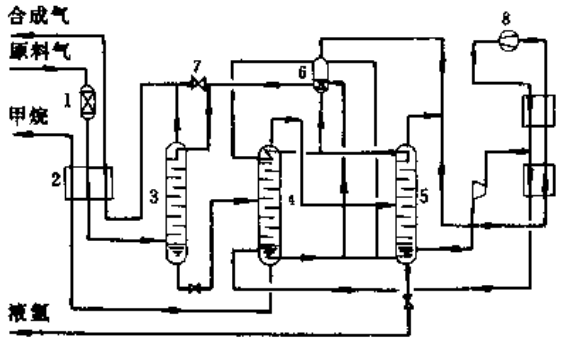


图77 合成氨尾气提氩低温部分流程

1—吸滤器；2—热交换器；3—液氨洗涤塔；4—脱甲烷塔；5—氩分离塔；6—液氨槽；7—加氨阀；8—氨压机

(2) 从AOD炉炼钢的废气回收氩 AOD炉废气中有35.8%的氩，因此可由AOD炉废气中回收氩，其流程如图78所示[96]。

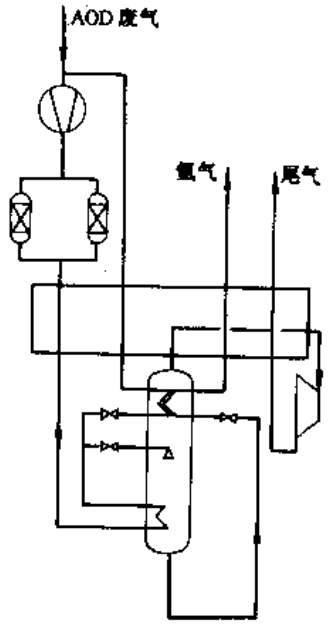


图78 从AOD炉废气中回收氩

此外，还可从合成氨尾气中提取氦[97]、氪和氙[98]。最终可得99.99%的纯氮、95%的氙和99%的氪。从天然气中提氦[99]也采用深冷分离法作为主要方法。

参考文献

[1] 杭州制氧机研究所，《气体分离与液化设备》，158～159页，机械工业出版社，北京，1989年。

[2] Arkharov, A., Marfenina, I., Mikulin, Ye. (Tr. from Russian by Burisy, V.), "Theory and Design of Cryogenic Systencs", p. 171, Mir, Moscow, 1981.

[3] 国外深冷，(4)，1～5(1980)。

[4] 国外深冷，(4)，11～19(1980)。

[5] 国外深冷，(4)，19～26(1980)。

[6] 国外深冷，(4)，26～30(1980)。

[7] R. B. 斯科特著，舒泉声等译，《低温工程》，31～36页，科学出版社，北京，1971年。

[8] Капица, П. Л., ЖТФ, **29**(4), 427～432(1959).

[9] 舒泉声等编著，《低温技术与应用》，62～65页，科学出版社，北京，1983年。

[10] 田诏静主编，叶上禄等译，《低温工程》，14页，《低温工程》编辑部，北京，1980年。

[11] 同[2]，p. 86.

[12] Frits, K. du Pre., *Aolv. in Cryo. Zng.*, **16**, 178～184 (1971).

[13] 吴健美、孙复初，深冷技术，(5)，1～6(1980)。

[14] 高香院，深冷技术，(6)，1～11(1980)。

[15] Walker, G., "Cryocoolers", part 1, pp. 95～181, Plenum Press, New York, 1983.

[16] Zimmerman, T. E., Sulliron, D. B., *Cryogenics*, **19**(3), 170(1979).

[17] 万威武等，西安交通大学学报，7(1)，13～34(1973)。

[18] Atrey, R. A., Bapat, S. L., Heiden, C., *Cryogenies*, **34**(9), 727(1994).

[19] Hpkins, R. A., Nieczkoski, S. J., Breon, S. K., *Cryogenics*, **34**(5), 443(1994).

[20] Yuan, S. W. K et al., *Cryogenics*, **34**(5), 383(1994).

[21] Rule, T. T., Qrak, E. B., *Adv. in. Cryo. Eng.*, **14**, 343～352(1968).

[22] 李宗元，深冷技术，(2)，1～7(1985)。

[23] Гриторенко, Н. М. и др., Хим. и. неф. ма Ш, (9), 17(1975).

[24] 吴纯之，低温工程，(2)，67(1979)。

[25] 万威武，深冷技术，(3)，16～23(1983)。

[26] 万威武，深冷技术，(2)，16～23(1983)。

[27] Gifford, W. E., Hoffman, T. E., *Adv. in Cryo. Eng.*, **11**, 152(1966).

[28] Gifford, W. E., *Adv. in Cryo. Eng.*, **16**, 195(1971).

[29] Ackerman, R. A., Gifford, W. E., *Adv. in Cryo. Eng.*, **16**, 221(1971).

[30] 徐向东、张亮，《第二届全国低温工程学术会议论文集·低温工程1993年专刊》，62～65页，《低温工程》编辑部，北京，1993年。

[31] Longsworth, R. C., *Adv. in Cryo. Eng.*, **16**, 195(1971).

[32] 陈国邦等，《第三届全国低温工程学术会议论文集·低温工程1993年专刊》，30～34页，《低温工程》编辑部，北京，

1993 年。
[33] Thirualeshwar，M.，Subramany，S. R.，*Cryogenics*，**26**(1)，10(1986).
[34] Stuart，R. W.，Cohen，B. M.，*Adv. in Cryo. Eng.*，**15**，428(1970).
[35] 张亮等，《第三届全国低温工程学术会议论文集·低温工程 1993 年专刊》，62～65 页，《低温工程》编辑部，北京，1993 年。
[36] Lounasmas，O. L.，"Experimental Principal and Method Below 1K"，pp. 17～58，Acadernic Press，London，1974.
[37] Cloudet，G. M.，*Adv. in Cryo. Eng.*，**31**，733(1986).
[38] 张祉祐编著，《低温技术热力学》，270 页，西安交通大学出版社，西安，1991 年。
[39] Delpuech，C. et al.，*Cryogenics*，**21**(10)，579(1981).
[40] Lacaze，A. F. et al.，*Adv. in Cryo. Eng.*，**29**，573～579(1984).
[41] Nokagome，H. et al.，*Adv. in Cryo. Eng.*，**29**，589～596(1984).
[42] 同[38]，272 页。
[43] 丑一鸣、段茂金编著，《活塞膨胀机》，1～44 页，机械工业出版社，北京，1988 年。
[44] 同[43]，3 页。
[45] 中国大百科全书编委会，《中国大百科全书·机械工程 I》，549 页，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。
[46] 同[43]，8 页。
[47] 同[1]，149～159 页。
[48] 同[43]，6～7 页。
[49] 同[9]，182 页。
[50] 计光华编，《透平膨胀机》，修订本，11 页，机械工业出版社，北京，1988 年。
[51] 陈纯正、森淳畅等，深冷技术，(4)，8(1988)。
[52] 牛新利，深冷技术，(6)，11(1992)。
[53] 国外深冷，(3)，45～52(1976)。
[54] 计光华，《第三届全国低温工程学术会议论文集·低温工程 1993 年专刊》，133～137 页，《低温工程》编辑部，北京，1993 年。
[55] 同[50]，242～246 页。
[56] 化学工业部第四设计院主编，《深冷手册》，下册，438 页，化学工业出版社，北京，1979 年。
[57] 同[9]，216～254 页。
[58] 王启杰编著，《对流传热传质分析》，460～469 页，西安交通大学出版社，西安，1988 年。
[59] 陶文铨编著，《数值传热学》，62～87 页，西安交通大学出版社，西安，1988 年。
[60] C. C. 布德涅维奇主编，林应国译，《低温装置计算》，第 2 版，1～22 页，化学工业出版社，北京，1986 年。
[61] Bender，E.，*Cryogenies*，**13**(1)，11～18(1973).
[62] Stewart，R. B.，Jacobsen，R. T.，*Cryogenics*，**13**(9)，528(1973).
[63] 蔡济道等编著，《稀有气体制取》，141～150 页，科学出版社，北京，1982 年。
[64] 梁国仑，《第三届全国低温工程学术会议论文集·低温工程 1993 年专刊》，174～177 页，《低温工程》编辑部，北京，1993 年。
[65] 同[63]，25 页。
[66] 同[56]，241～246 页。
[67] 同[63]，8～9 页。
[68] 同[56]，313 页。
[69] 同[56]，115～119 页。
[70] 同[63]，129 页。
[71] 同[9]，280～324 页。
[72] 同[63]，229～241 页。
[73] 张祉祐、石秉三主编，《低温技术原理与装置》，下册，187 页，机械工业出版社，北京，1987 年。
[74] 梁国仑，深冷技术，(5)，19(1984)。
[75] 邹仁鎏等编著，《石油化工分离原理与技术》，95～114 页，化学工业出版社，北京，1988 年。
[76] 同[56]，325 页。
[77] 郑德馨、刘芙蓉编著，《多组分气体分离》，299～302 页，西安交通大学出版社，西安，1988 年。
[78] 同[75]，314～322 页。
[79] E. J. 亨利、J. D. 希德著，许锡恩等译，《化学工程中的平衡级分离操作》，572～590 页，化学工业出版社，北京，1990 年。
[80] 同[75]，284～288 页。
[81] C. 贾德森·金编著，大连工学院化工原理教研室、化学工程教研室译，《分离过程》，第 2 版，467～473 页，化学工业出版社，北京，1987 年。
[82] 同[75]，188～207 页。
[83] 同[81]，490 页。
[84] 龙泽智，天然气工业，**14**(3)，63～65(1994)。
[85] 郑大振等，《第三届全国低温工程学术会议论文集·低温工程 1993 年专刊》，211～216 页，《低温工程》编辑部，北京，1993 年。
[86] 王勇，天然气工业，**14**(3)，92～95(1994)。
[87] 同[9]，360～368 页。
[88] 张祉祐等，深冷技术，(4)，1～6(1987)。
[89] 邵件等，深冷技术，(3)，7(1985)。
[90] Wanev，R. True，*Oil & Gas Joural*，**92**(32)，58(1994).
[91] *Hydrocarbon Processing*，(4)，90(1994).
[92] 同[63]，1～14 页。
[93] 同[63]，21～45 页。
[94] 陈伟民，深冷技术，(2)，3～7(1987)。
[95] 同[63]，40～60 页。
[96] 同[56]，297 页。
[97] 同[63]，101～111 页。
[98] 同[63]，131～144 页。
[99] 陈华、蒋国琛，天然气工业，**15**(2)，71～73(1995)。

基本参考文献

1. 张祉祐、石秉三编著，《低温技术原理与装置》，上、下册，机械工业出版社，北京，1987 年。

2. 化学工业部第四设计院主编,《深冷手册》,上、下册,化学工业出版社,北京,1979年。
3. 边绍雄主编,《低温制冷机》,第2版,机械工业出版社,北京,1991年。
4. 计光华主编,《透平膨胀机》,机械工业出版社,北京,1988年。
5. B. M. 布罗江斯基、A. M. 谢缅诺夫,《低温技术热力学基础》,1988年。
6. 邹仁鋆等编著,《石油化工分离原理与技术》,化学工业出版社,北京,1988年。
7. Гец, С. Я., "Глубокое охлаждение", Госэнергоиздат, 1957.

shenjing tiaojieji

神经调节剂 Neuroregulators

李以敏 国家医药管理局上海医药工业研究院

1. 单胺类 …… 234
1.1. 去甲肾上腺素 …… 234
1.1.1. 性质 …… 234
1.1.2. 合成 …… 234
1.1.3. 药理 …… 234
1.2. 肾上腺素 …… 234
1.2.1. 性质 …… 235
1.2.2. 合成 …… 235
1.2.3. 药理 …… 235
1.3. 多巴胺 …… 235
1.3.1. 性质 …… 235
1.3.2. 合成 …… 235
1.3.3. 药理 …… 236
1.4. 5-羟色胺 …… 236
1.4.1. 性质 …… 236
1.4.2. 合成 …… 236
1.4.3. 药理 …… 236
1.5. 组胺 …… 237
1.5.1. 性质 …… 237
1.5.2. 合成 …… 237
1.5.3. 药理 …… 237
1.6. 鲟胺 …… 238
1.6.1. 性质 …… 238
1.6.2. 合成 …… 238
1.6.3. 药理 …… 238
2. 乙酰胆碱 …… 238
2.1. 性质 …… 238
2.2. 合成 …… 238
2.3. 药理 …… 238
3. 氨基酸类 …… 239
3.1. L-谷氨酸 …… 239
3.1.1. 性质 …… 239
3.1.2. 合成 …… 239
3.1.3. 药理 …… 240
3.2. L-天冬氨酸 …… 240
3.2.1. 性质 …… 240
3.2.2. 合成 …… 240
3.2.3. 药理 …… 240
3.3. γ-氨基丁酸 …… 241
3.3.1. 性质 …… 241
3.3.2. 合成 …… 241
3.3.3. 药理 …… 241
3.4. 甘氨酸 …… 241
3.4.1. 性质 …… 241
3.4.2. 合成 …… 241
3.4.3. 药理 …… 242
3.5. 牛磺酸 …… 242
3.5.1. 性质 …… 242
3.5.2. 合成 …… 242
3.5.3. 药理 …… 242
4. 腺苷三磷酸与腺苷 …… 242
4.1. 腺苷三磷酸 …… 242
4.1.1. 性质 …… 242
4.1.2. 制备 …… 242
4.1.3. 药理 …… 242
4.2. 腺苷 …… 243
4.2.1. 性质 …… 243
4.2.2. 合成 …… 243
4.2.3. 药理 …… 243
5. 前列腺素 …… 243
5.1. 合成 …… 243
5.2. 药理 …… 244
6. 下丘脑释放激素类神经肽 …… 244
6.1. 促肾上腺皮质激素释放激素 …… 244
6.2. 促甲状腺激素释放激素 …… 244
6.2.1. 性质 …… 245
6.2.2. 合成 …… 245
6.2.3. 药理 …… 245
6.3. 生长激素释放激素 …… 245
6.4. 促黄体生成激素释放激素 …… 245
6.4.1. 性质 …… 245
6.4.2. 合成 …… 246

6.4.3. 药理 …… 246
6.5. 生长激素释放抑制因子 …… 246
6.5.1. 合成 …… 246
6.5.2. 药理 …… 246
7. 垂体激素类神经肽 …… 246
7.1. 促肾上腺皮质激素 …… 246
7.1.1. 性质（牛 ACTH） …… 246
7.1.2. 合成 …… 246
7.1.3. 药理 …… 247
7.2. 加压素 …… 247
7.3. 催产素 …… 247
7.4. 促黑素细胞激素 …… 247
8. 脑肠肽类神经肽 …… 247
8.1. 缩胆囊素 …… 247
8.2. P物质 …… 248
8.2.1. 性质 …… 248
8.2.2. 合成 …… 248
8.2.3. 药理 …… 248
8.3. 神经激肽A …… 249
8.4. 促胃液素 …… 249
8.5. 促胃液素释放肽 …… 249
8.6. 促胰液素 …… 249
8.7. 血管活性肠多肽 …… 249
8.7.1. 合成 …… 249
8.7.2. 药理 …… 249
8.8. 组异亮肽 …… 250
8.9. 神经肽Y …… 250
8.10. 肽YY …… 250
8.11. 胰多肽 …… 250
8.12. 神经降压素 …… 250
8.12.1. 性质 …… 251
8.12.2. 合成 …… 251
8.12.3. 药理 …… 251
8.13. 肠动素 …… 251
8.14. 降钙素 …… 251
8.14.1. 性质 …… 251
8.14.2. 制备 …… 251
8.14.3. 药理 …… 251
8.15. 降钙素基因相关肽 …… 251
8.16. 心房钠利尿肽 …… 252
8.17. 脑钠利尿肽 …… 252
8.18. 血管紧张素Ⅰ …… 252
8.18.1. 性质 …… 252
8.18.2. 合成 …… 252
8.18.3. 药理 …… 252
8.19. 缓激肽 …… 253
9. 内阿片肽 …… 253
9.1. 内啡肽 …… 253
9.1.1. 性质 …… 253
9.1.2. 合成 …… 253
9.1.3. 药理 …… 253
9.2. 脑啡肽 …… 253
9.2.1. 性质 …… 253
9.2.2. 合成 …… 254
9.2.3. 药理 …… 254
9.3. 强啡肽 …… 254
9.4. 新内啡肽 …… 254
9.5. 京都肽 …… 254
10. 神经生长因子 …… 254
11. δ-睡眠诱导肽 …… 255
12. 褪黑激素 …… 255
参考文献 …… 255

神经调节物质分为神经递质及神经调质两大类。

1904年T. R. Elliot提出，神经系统的基本单位即神经元之间的信息传递是由某些化学物质完成的。后来O. Loewi[1]及H. H. Dale[2]证明乙酰胆碱是这样的化学物质。1946年Von U. S. Euler等[3]又证实去甲肾上腺素是另一个这样的化学物质。后面3人均因此而获得诺贝尔医学生理学奖。1954年才公认中枢神经系统中也存在着化学神经传递。

神经递质(简称递质)是突触前神经元兴奋时在轴索末端释放的物质，它们通过突触间隙使靶细胞兴奋或抑制，而产生生理效应。递质的作用开始快，消失也快。作用范围比较局限，起着点对点的传递作用。对于神经递质，J. D. Barchas等[4]提出了下面几条判别标准：

(a) 该物质应存在于神经元的突触前部位，在整个脑内其分布通常并不均匀；

(b) 该神经元中应存在该物质的前体及合成酶，通常它们十分接近其作用部位；

(c) 刺激突触前纤维应使该物质释放出具有生理意义的数量；

(d) 直接将该物质加至突触部位，应产生与刺激突触前纤维相同的效应；

(e) 该物质应与其特异性受体相作用，特异性受体应十分接近于突触前结构；

(f) 该物质与其受体的相互作用应当诱导突触后膜的通透性发生变化，产生兴奋性或抑制性的突触后电位；

(g) 应存在特异性灭活机理，这一机理能在生理学

上合理的时间内终止该物质与其受体的相互作用；

(h) 对于突触后部位或灭活机理的干扰，刺激突触前纤维及直接加入该物质应当同样受到影响。

根据上述标准，目前已知的递质有：

(1) 胺类神经递质：乙酰胆碱、去甲肾上腺素、肾上腺素、多巴胺、组胺、5-羟色胺等；

(2) 氨基酸类递质：γ-氨基丁酸、甘氨酸、谷氨酸、天冬氨酸等；

(3) 肽类递质：P 物质、阿片肽等。

神经递质生物合成所必需的酶在细胞体内形成，通过轴索集积于神经末梢。因此递质主要在神经末梢合成，那里递质浓度较高。如用电子显微镜观察，可见神经末梢含有许多直径为 40～100nm、充满递质的囊泡（突触小胞）。据认为，合成递质的酶其数量由突触的活动频率、递质的正负反馈调节、调节因子如 NO 以及环核苷酸等进行控制。有很多证据表明递质直接从突触小胞释放而进入突触间隙。放出时必须有 Ca^{2+} 及能源，且确实伴有囊泡的消失。递质传递作用的选择性依靠解剖学的紧密联系（有效范围 20～100nm）和高效率的灭活过程来保证。突触后的神经元与释出的递质结合使质膜上的受体发生协同的构象改变，使质膜上的离子通道开放。对 Na^+ 的通透性增高可使膜电位增高，产生兴奋性突触后电位 (EPSP)，而对 K^+（或 Cl^-）的通透性增加则使膜电位下降，产生抑制性突触后电位 (IPSP)。有时递质作用于突触前末梢的自身受体而引起突触前抑制。应答反应根据受体的性质确定，因此即使是同一递质，由于动物种类及突触种类不同，有时引起兴奋，有时引起抑制。递质的灭活具有高效性，有多种递质可在突触间隙中经高亲和性输送系统而回收进入突触前、后的结构或神经胶质细胞内。乙酰胆碱大部分则被细胞间隙中的乙酰胆碱酯酶水解而灭活。这类化学传递的特点，一是具有放大作用，即突触前末梢的微小信号，经神经递质传递，可以增强几十万倍；二是具特异性，不同递质可为特异性受体所识别。

根据神经递质的作用机理，药物可通过影响以下各个环节而发生作用，即：(a) 神经元对递质前体的摄取；(b) 递质的合成酶；(c) 突触囊泡对递质的摄取；(d) 递质的贮存；(e) 突触囊泡的移动；(f) 递质的释放；(g) 递质在神经末梢内被酶分解；(h) 递质对其受体的作用；(i) 使递质作用终止的机理（包括神经末梢和其他神经元对递质的摄取、被酶灭活、随血流扩散）等。

除神经递质外，另有许多来自神经末梢的内原性物质，它们本身并不引起神经元兴奋或抑制，而只能使递质的作用放大或减弱，这类物质称为神经调质（简称调质）。神经调质以可能涉及或不涉及突触的某种机理改变神经元的活性，这可能经影响神经递质的合成、释放、摄取、代谢或与受体的相互作用而产生。其作用开始缓慢，且可持续几分钟到几小时以上，作用范围也较广。J. D. Barchas 等[4]提出的神经调质判别标准为：

(a) 该物质不通过突触起神经递质的作用；

(b) 该物质必须存在于体液内，并有具有生理意义的浓度到达其可能的调节部位；

(c) 改变该物质的体内浓度，应当对神经元活性产生一致且可预期的影响；

(d) 直接加入该物质的作用应与其内原性浓度增加相类似；

(e) 该物质应当有一个或数个特异性作用部位，它通过这些部位改变神经元的活性；

(f) 应存在失活机理，该机理能说明引起该物质浓度变化的内原性或外原性作用的过程；

(g) 该物质浓度内原性增加对神经元活性的影响与外界给予该物质使浓度增加相同。

神经调质可分成激素性神经调质（在远离其释出的部位对神经元进行短时间或长时间的直接调节）和突触性神经调质（通过调节神经递质的功能而起间接作用）。

然而，实际上要区别神经递质和神经调质存在着困难，而新的具有神经生理学或行为学作用的内原性物质又不断被分离出来，因此通常对神经递质及神经调质不作严格区别，而将它们统称为神经调节物质。目前已知的可能的递质或调质，数目已超过 60 种。

上述神经调节物质，大多数是神经肽。所谓神经肽是体内传递信息的多肽，主要分布于神经组织（它们常位于突触处的轴索末梢内），也分布于其他组织。同一神经肽由于其分布不同可能起递质（目前认为有 24 种以上的神经肽起递质作用）、调质或激素样作用。神经肽至今已发现近 100 种。神经肽由 2～44 个氨基酸残基构成。其特点有二：

(1) 不同的神经肽可由同一前体分子加工而成。

(2) 神经肽的作用具有特异性和整体性。

最重要的神经肽是脑啡肽和内啡肽，这类神经肽又称阿片肽。针刺特定穴位可能引起脑和脊髓释放阿片肽，它们与阿片受体结合而起镇痛作用。以前认为一种神经元只能合成和释放一种递质 (Dale 法则)，但由于发现肽类递质可与其他递质共存于同一末梢，这一法则需要修正。神经肽由神经元的细胞体合成，形成直径约 100nm 的大颗粒随轴索流输送至神经末梢而释放，它不被神经末梢重摄取而作用于突触后膜或者到达远离突触间隙的部位。神经肽的调节方式可分 5 种类型[5]。

已试图将某种精神病与各种神经调节物质的活性联系起来，据认为这种联系应具备下列条件[4]。

(a) 每种神经调节物质均应在体内形成，在神经细胞上存在其受体，或者该神经调节物质能改变其功能。

(b) 发生该精神病时，神经调节物质的活性存在特异性变化。

(c) 涉及一种或数种神经调节物质的神经元系统活

性改变，或者它们之间平衡的改变，应当影响这种精神疾患。

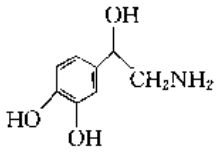
(d) 神经调节物质系统的某一变化应当能诱发该精神疾患。

(e) 除非此生理过程是不可逆转的，适当地使神经调节物质的活性或者平衡恢复，应当使该精神疾患改善。

1. 单胺类

1.1. 去甲肾上腺素

(－)-去甲肾上腺素((－)-norepinephrine)[51-41-2](1)，$C_8H_{11}NO_3$，分子量169.18。4-(2-氨基-1-羟基乙基)-1,2-苯二酚(4-(2-amino-1-hydroxyethyl)-1,2-benzenediol)。又名noradrenaline，levarterenol。商品名Adrenor，Levophed。它是天然存在的神经递质。



(1)

1.1.1. 性 质

(－)-去甲肾上腺素的微小晶体于216.5～218℃分解，$[\alpha]_D^{25}$－37.3°(c=5，水，含1mol/L HCl)(c——体积浓度(仅用于旋光度后)。例如：$[\alpha]_D^{25}$+14°(c=2.5于无水酒精中)，意思是2.5g的溶质溶于100mL的无水酒精中，在没有给出溶剂时，则溶剂是水。下同。在酸性溶液中比较稳定，在碱性条件下容易氧化。

(±)-型异构体的盐酸盐[55-27-6]商品名Arterenol。熔点145.2～146.4℃，$[\alpha]_D^{25}$－40°(c=6)。它易溶于水，其溶液在氧气和光的作用下易被氧化。

(－)-型异构体的d-酒石酸氢盐[51-40-1]商品名Levarterenol bitartrate，Aktamin，Binodrenal。熔点102～104℃，$[\alpha]_D^{25}$－10.7°(c=1.6，水)；它易溶于水。

(±)-去甲肾上腺素[138-65-8]的结晶，于191℃分解。它易溶于稀酸及氢氧化钠溶液，微溶于水，极微溶于醇及醚。其外消旋混合物可生成(＋)-酒石酸氢盐而拆分。

1.1.2. 合 成

去甲肾上腺素的化学合成已有综述[6]。邻苯二酚与氯乙酰氯进行弗里德尔-克拉夫茨酰化生成4-氯乙酰-1,2-苯二酚，后者与六亚甲基四胺反应生成4-氨基乙酰-1,2-苯二酚，最后经催化氢化即生成去甲肾上腺素。

(－)-去甲肾上腺素的生物合成，系由酪氨酸在胞浆内经酪氨酸羟化酶催化形成多巴，再经多巴脱羧酶催化形成多巴胺，后者在囊泡中经多巴胺-β-羟化酶催化而完成。

1.1.3. 药 理

(－)-去甲肾上腺素是哺乳动物外周交感神经系统的神经递质[7]。去甲肾上腺素在交感神经元中合成及贮存，在刺激交感神经时它有明显数量释出，其对效应器官的作用与刺激交感神经相同，而阻滞去甲肾上腺素作用的药物也阻滞刺激交感神经的效应。

脑内去甲肾上腺素能神经元集中在延髓和脑桥。脑桥蓝斑核的上行纤维的背侧束通路支配大脑皮质、海马、嗅球、中脑中央灰质等；延髓、脑桥上行纤维的腹侧束通路进入中脑。脑桥下行纤维的背侧束直达脊髓侧角；延髓发出的下行纤维腹侧束的两个分支分别终止于脊髓前角和侧角。

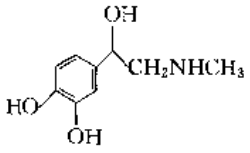
去甲肾上腺素在延髓Deiters细胞(属前庭神经外侧核)可能是兴奋性递质，在其他某些部位可能是抑制性递质。

中枢去甲肾上腺素系统调控机体内环境的平衡，由外周植物神经系统表现出来，例如饥饿、口渴、摄食、血压、心率、呼吸、体温、性行为。蓝斑核的去甲肾上腺素神经元与清醒-睡眠节律有密切关系。情感障碍、学习与记忆等功能也已归因于中枢去甲肾上腺素能神经元。其下行纤维(下行抑制系统)参与阿片肽类对机械性痛觉的镇痛机理。

除了主要用于循环及呼吸系统疾病的作用于周围交感神经系统的药物以外，目前认为与中枢去甲肾上腺素能系统有关的药物有：兴奋中枢的突触后膜α_2受体的中枢性降压药甲基多巴与可乐定；排空囊泡递质而具安定和降压作用的利血平、抑制神经元再摄取递质的抗抑郁药米帕明(丙米嗪)、抑制单胺氧化酶代谢的抗抑郁药苯乙肼(phenelzine)、递质释放药苯丙胺(精神振奋药)。

1.2. 肾上腺素

(－)-肾上腺素((－)-epinephrine)[51-43-4](2)，$C_9H_{13}NO_3$，分子量183.20。4-[1-羟基-2-(甲基氨基)乙基]-1,2-苯二酚(4-[1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl]-1,2-benzenediol)。又名(－)-adrenaline。商品名Bosmin，Bronkaid，Epifrim，Epista，Glaucon等。它是天然存在的神经递质。



(2)

1.2.1. 性　质

(－)-肾上腺素熔点为 211～212℃，$[\alpha]_D^{25}$ 为－50°～53.5°。它微溶于水，不溶于醇、氯仿、醚、丙酮及油类。它易溶于无机酸及氢氧化钠或钾的水溶液，但不溶于氨及碱金属碳酸盐的水溶液。肾上腺素的中性及碱性溶液在氧存在下易发生氧化。

(－)-肾上腺素的(＋)-酒石酸氢盐 [51-42-3] ($C_9H_{13}NO_3 \cdot C_4H_6O_6$) 结晶，熔点 147～154℃。暴露于空气及光时它慢慢变黑。它溶于水 (1g/3mL)，微溶于醇。

(＋)-肾上腺素 [150-05-0] 的结晶熔点 211℃。

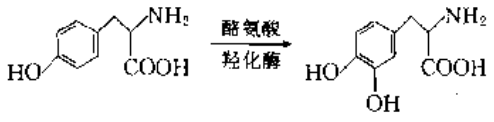
(±)-肾上腺素 [329-69-7] 微溶于水及醇。

其 (±)-盐酸盐 [329-63-5] 商品名 Drenamist，Epiglaufrin，熔点为 157℃，易溶于水，微溶于无水乙醇。

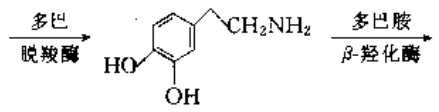
1.2.2. 合　成

(－)-肾上腺素的合成可由邻苯二酚在氧氯化磷存在下与氯乙酰氯反应生成 4-氯乙酰-1,2-苯二酚，后者以甲胺处理后再使酮基经催化氢化或以铝汞齐还原[6]。

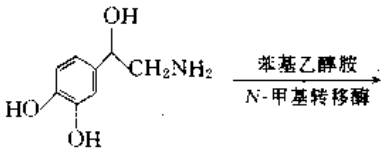
其生物合成途径如式 (1) 所示[7]。



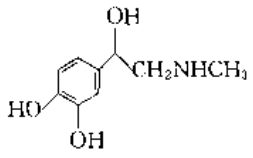
(3) 酪氨酸　　(4) 多巴



(5) 多巴胺



(1) 去甲肾上腺素



(1)

(2) 肾上腺素

1.2.3. 药　理

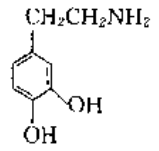
肾上腺素是肾上腺髓质释放的两种激素之一 (另一种是去甲肾上腺素)。肾上腺素也是某些肾上腺素能神经纤维的神经递质。内原性肾上腺素最重要的作用可能是对各种代谢过程起作用。它可使血糖及游离脂肪酸浓度升高，并通过对 α-受体的作用抑制胰岛素的分泌[8]。

1974 年用免疫荧光组织化学技术证明脑内存在肾上腺素能神经系统，其神经元集中在延髓尾端。其纤维上行支配下丘脑、视前区、杏仁核、膈区以及第四脑室周围灰质、中脑网状结构，纤维下行则至脊髓。肾上腺素能神经系统的功能与血压调控有密切关系。延髓背内侧神经核存在去甲肾上腺素 (升压) 和肾上腺素 (降压) 两种递质，其作用相互拮抗。

在医疗上，(－)-肾上腺素用作拟交感药，可收缩血管、刺激心脏、扩张支气管。用于支气管哮喘，以及过敏性休克、心脏骤停的抢救，与局部麻醉药合用能延长麻醉效果。

1.3. 多巴胺

多巴胺 (dopamine) [51-61-6] (5)，$C_8H_{11}NO_2$，分子量 153.18。4-(2-氨基乙基)-1,2-苯二酚 (4-(2-aminoethyl)-1,2-benzenediol)。



(5)

1.3.1. 性　质

游离多巴胺为粗大棱晶，极易氧化。

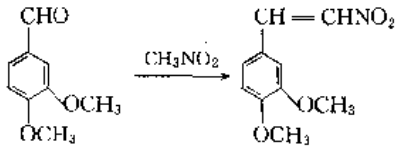
其盐酸盐 [62-31-7] 商品名 ASL-279，Cardiosteril，Dopastat，Dynatra，Inovan，Intropin。在水中以针状结晶析出，于 241℃分解。它易溶于水、甲醇及热的 95% 乙醇，实际上不溶于醚、石油醚、氯仿、苯及甲苯。它也溶于碱金属氢氧化物水溶液。

其氢溴酸盐 [645-31-8] 结晶于 210～214℃分解。

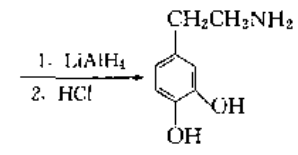
其苦味酸盐 [75802-62-9] 在水中以棕黄色微小结晶析出，于 189℃分解。

1.3.2. 合　成

多巴胺的合成路线已有综述[9]。其一种方法如(2)式所示[10]。



(6)　　(7)



(2)

(5) 多巴胺

多巴胺(5)是从酪氨酸(3)生物合成去甲肾上腺素(1)及肾上腺素(2)的过程中的中间体[7]。

1.3.3. 药 理

1958年发现纹状体内多巴胺的含量约占整个脑内含量的70%，这引起了人们的极大兴趣。目前已证实脑内有下列多巴胺通路[11]。

(1) 长多巴胺能神经元系统 系连结中脑被盖腹侧和黑质至纹状体、边缘叶及新皮质的通路。

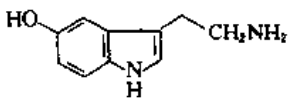
(2) 短多巴胺能神经元系统 有4条传出投射纤维束。

多巴胺是脑内的抑制性递质。黑质-纹状体通路是锥体外系运动功能的高级中枢，其功能减弱可引起帕金森氏病，此时可用*l*-多巴或多巴胺能激动药溴隐亭治疗；反之，当其功能亢进时出现运动过度。I型精神分裂症患者脑内多巴胺受体增多，此时中脑-新皮质及中脑-边缘叶两个多巴胺能系统功能失常，出现思维及精神活动紊乱；抗精神病药氯丙嗪及氟哌啶醇的抗精神分裂症作用与其阻滞多巴胺受体有关。多巴胺能系统还调控脑下垂体某些激素的分泌，如能促进催乳激素释放抑制因子的释放。此外，延脑多巴胺能系统还参与中枢性呕吐反应；中枢镇吐药甲氧氯普胺(胃复安)及氯丙嗪的作用与阻滞多巴胺受体有关。

多巴胺在临床上用于治疗各种类型的休克，特别是肾功能不全、心输出量降低、外周血管阻力增加的休克。

1.4. 5-羟色胺

5-羟色胺(serotonin)[50-67-9](8)，$C_{10}H_{12}N_2O$，分子量176.21。3-(2-氨基乙基)-1*H*-吲哚-5-酚[3-(2-aminoethyl)-1*H*-indol-5-ol]。又名血清素，enteramine，thrombocytin，thrombotonin，5-HT。



(8)

1.4.1. 性 质

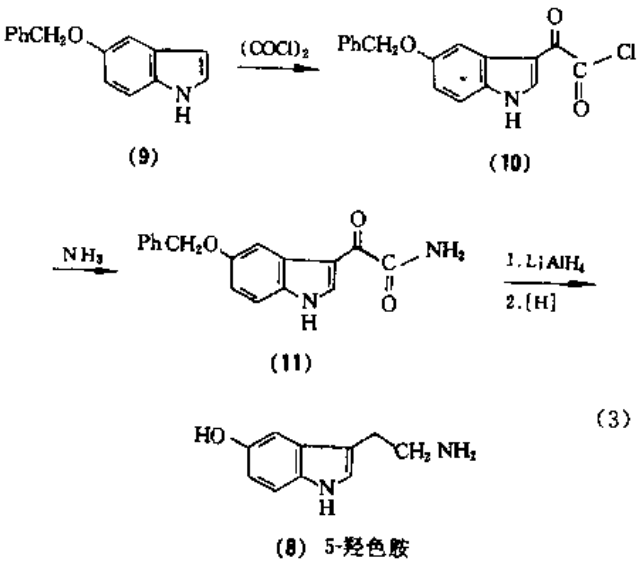
5-羟色胺以盐酸盐[153-98-0]存在，它是吸潮的晶体，对光敏感，熔点为167～168℃。溶于水，水溶液于pH 2～6.4保持稳定。

它形成苦味酸盐[6106-56-5]，熔点191～193℃。

它也与硫酸肌酸酐生成复合物，含1mol水的细小片状结晶于215℃分解。它于275nm处有最大吸收(pH 3.5的水中，吸光系数$=1.5\times10^4$)。其在水中的溶解度，27℃时为20mg/mL。它溶于冰醋酸，但仅极微溶于甲醇及95%乙醇。不溶于丙酮、吡啶、氯仿、醚和苯。

1.4.2. 合 成

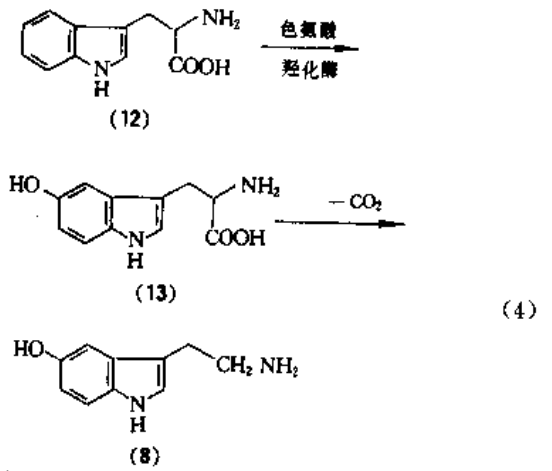
5-羟色胺(8)可由5-苄氧基吲哚(9)制备[12]。反应如(3)式所示。



(3)

(8) 5-羟色胺

5-羟色胺存在于各种非神经元细胞，如血小板、肥大细胞及肠嗜铬细胞。脑内仅存在内原性5-羟色胺的1%～2%。脑细胞大量摄取饮食中的色氨酸(12)，并由它生物合成5-羟色胺(8)。反应如式(4)所示。



(4)

(8)

1.4.3. 药 理

5-羟色胺在消化道粘膜中的含量占体内总量的90%，在血小板中占8%～10%，在中枢神经系统中仅占1%～2%。5-羟色胺作为中枢神经递质起着重要作用[7]。

5-羟色胺能神经元胞体集中在缝际核群和低位脑干网状结构[7]。其纤维在中枢神经系统中的走向，同样可分为上行和下行两部分，其通路大体上和去甲肾上腺素能纤维相似。

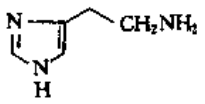
5-羟色胺在中枢神经系统主要集中于胞体位于缝际核的 5-羟色胺能神经系统和松果体。在松果体内 5-HT 是合成退黑激素的原料。退黑激素对于性功能、觉醒-睡眠周期的调节以及皮肤色素对光照反应的调节起着重要作用。

5-羟色胺受体可分为 3 个亚型，5-HT_1 受体激活可抑制神经元活动，松弛平滑肌，收缩脑基底动脉；5-HT_2，5-HT_3 受体激动时以兴奋效应为主。在中枢神经系统中，5-羟色胺的作用与心境（投射至边缘系统）及睡眠（投射至皮质）有关。目前认为去甲肾上腺素和多巴胺主宰着清醒活动，低位缝际核诱导和维持慢波睡眠，缝际中核似乎是快速眼运动睡眠的始发区，由其上行的 5-羟色胺纤维支配端脑。5-羟色胺也与性欲活动、体温调节及下丘脑对垂体激素释放的控制有关。其下行纤维参与阿片样肽对热刺激痛觉的镇痛机理。

与 5-羟色胺作用有关的药物有：促进 5-羟色胺释放并抑制其重摄取的芬氟拉明（减肥药，可致腹泻）、贮库排空药利血平（可致腹泻）、5-HT_2 拮抗药酮色林（ketanserin，降压药）、美西麦角（methysergide，类癌综合症治疗药）、5-HT_3 受体拮抗药翁旦西隆（ondansetron，中枢止吐药，5-HT_3 受体可能参与呕吐反应）、5-HT_{1A} 受体拮抗药螺哌隆（spiperone，抗精神病药，也有多巴胺受体拮抗作用）、5-HT_{1A} 部分激动药丁螺环酮（buspirone，抗焦虑药）、5-HT_1 受体激动药舒马曲坦（sumatriptan，偏头痛治疗药）、抑制重摄取的抗抑郁药氟西汀及三环类抗抑郁药、能增强 5-羟色胺能神经元作用的催眠药巴比妥类。

1.5. 组　胺

组胺（histamine）[51-45-6]（**14**），$C_5H_9N_3$，分子量 111.15。1*H*-咪唑-4-乙胺（1*H*-imidazole-4-ethanamine）。又名组织胺。



(**14**)

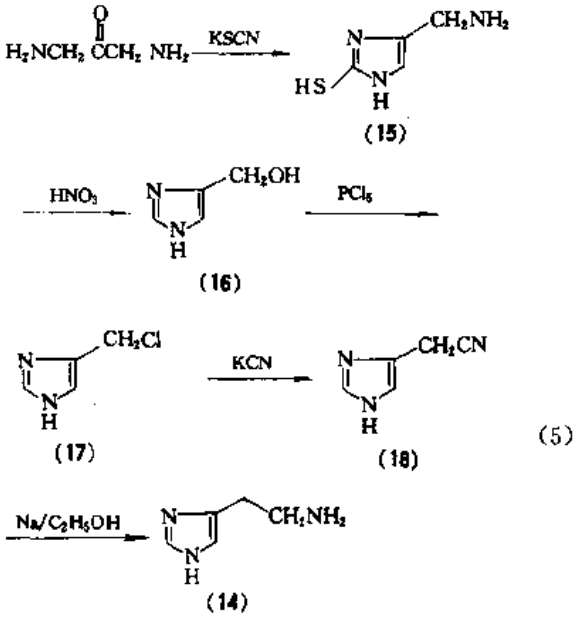
1.5.1. 性　质

组胺从氯仿中形成针状结晶析出，易潮解，熔点为 83～84℃，沸点（2.4kPa 即 18mmHg）209～210℃。它易溶于水、醇及热氯仿，微溶于醚。小鼠腹腔注射的 LD_{50} 为 13.0 g/kg。

组胺形成水杨酸盐[75802-62-9]（商品名 Cladene）、二盐酸盐[56-92-8]（商品名：Amin-Glaukosan，Imido，Imadyl，Ergamine，Peremine。熔点 244～246℃）、一苦味酸盐[5990-88-5]（熔点 160～162℃）、二苦味酸盐[6026-98-8]（241℃分解）及二苦酮酸盐[6026-99-9]（熔点 262～264℃）。

1.5.2. 合　成

1907 年首次合成组胺（**14**）。它也可由二氨基丙酮制备[13]。反应如式（5）所示。



(5)

组胺由组氨酸脱羧生物合成（由组氨酸脱羧酶催化）。

1.5.3. 药　理

在许多组织内组胺贮存于肥大细胞，在那里它与肝素及 ATP 结合。在人血液中，组胺存在于嗜碱粒细胞中。组胺的外周药理作用可归纳为支气管和胃肠道平滑肌收缩、毛细血管扩张、通透性增加、血压下降（以上为激动 H_1 受体所致）以及胃酸分泌、心率增加（为 H_2 受体激动所致）。目前认为组胺在哺乳动物中枢神经系统内具有神经递质的功能。

组胺、去甲肾上腺素和 5-羟色胺的脑内分布类似。组胺能通路从中脑网状结构的细胞体发出，经过外侧下丘脑分布到同侧端脑，止于海马。从乳头体细胞体有纤维投射到纹状体。还有连接脑干与脊髓的组胺下行神经通路。

组胺可能与维持觉醒状态有关。

脑内存在 3 种组胺受体亚型。通过 H_1 受体的反应有排便、高血糖和体温降低、血压和心率短暂上升。通过 H_2 受体的反应有运动机能减退、镇静、镇痛、呼吸急促。H_3 受体为突触前自身受体。

抗抑郁药有很强的竞争性抑制组胺的作用。抗组胺药的镇静副作用及抗精神病药的镇静作用可能与阻滞脑

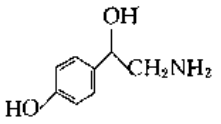
内 H_1 受体有关。

经典抗组胺药为外周 H_1 受体拮抗药，西咪替丁等消化性溃疡治疗药为外周 H_2 受体拮抗药。

组胺在临床上主要用于真性胃酸缺乏症的诊断、麻风病的辅助诊断，也用于脱敏疗法。

1.6. 鳟 胺

D-(−)-鳟胺(*D*-(−)-octopamine)[876-04-0](**19**)，$C_8H_{11}NO_2$，分子量 153.18。*α*-(氨基甲基)-4-羟基苯甲醇[*α*-(aminomethyl)-4-hydroxybenzenemethanol]。又名真蝉胺，鳟鱼胺，去甲对羟福林，norsympatol，norsynephrine。它是天然存在的递质。



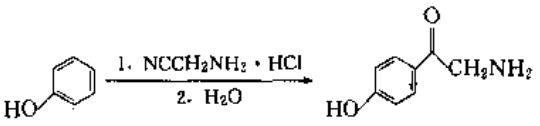
(**19**)

1.6.1. 性 质

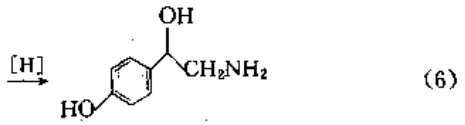
(±)-鳟胺 [1915-83-9] 以盐酸盐 [770-05-8] 存在，结晶于 170℃分解，商品名 Epirenor，Norden，Norfen 或 Norphen。易溶于水。

1.6.2. 合 成

鳟胺可由苯酚与氨基乙腈制备[14]。



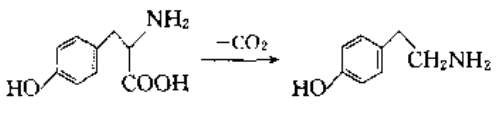
(**20**)



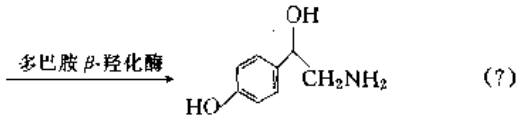
(6)

(**19**)

鳟胺由酪胺 (**21**) 经多巴胺 *β*-羟化酶作用生成。酪胺则由酪氨酸 (**3**) 脱羧形成。



(**3**) (**21**)



(7)

(**19**)

1.6.3. 药 理

鳟胺最初在鳟的唾液腺中发现。它大量存在于许多无脊椎动物的神经组织，以及哺乳动物和人由交感神经支配的组织以及中枢神经系统组织。

抑制单胺氧化酶后，鳟胺可被摄入、贮存，并从含儿茶酚胺的神经末梢释放，因此有人提出它是一种假递质。然而已经证明，在正常情况下它可被合成、贮存，并从神经末梢释放；它通过酶作用而降解；且在无脊椎动物如软体动物神经组织中鳟胺有特异性神经元，存在敏感的受体，其含量超过多巴胺。所以认为在各种无脊椎动物中它起着神经递质的作用。直到较高等的动物才由多巴胺逐渐代替鳟胺。因此在动物进化过程中，鳟胺具有重要意义。

2. 乙酰胆碱

乙酰胆碱 (acetylcholine) [51-84-3] (**22**) 以溴化物及氯化物存在。氯化乙酰胆碱 (acetylcholine chloride) [60-31-1]，$C_7H_{16}ClNO_2$，分子量 181.68。氯化 2-(乙酰氧基)-*N*,*N*,*N*-三甲基乙铵 [2-(acetyloxy)-*N*,*N*,*N*-trimethylethanaminium chloride]。商品名 Acecoline，Arterocoline，Miochol，Ovisot。溴化乙酰胆碱 (acetylcholine bromide) [66-23-9] (**23**)，$C_7H_{16}BrNO_2$，分子量 226.14。溴化 2-(乙酰氧基)-*N*,*N*,*N*-三甲基乙铵 [2-(acetyloxy)-*N*,*N*,*N*-trimethylethanaminium bromide]。商品名 Pragmoline，Tonocholin B.

2.1. 性 质

氯化物为结晶性粉末，具收湿性，极易溶于冷水及醇，实际上不溶于乙醚。它在热水或碱中可发生分解。

2.2. 合 成

溴化乙酰胆碱 (**23**) 可由三甲胺与乙酸 *β*-溴乙酯在苯中直接反应制备[15]。

$$(CH_3)_3N+BrCH_2CH_2OCOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3N^+CH_2CH_2OCOCH_3Br \quad (8)$$

(**23**) 溴化乙酰胆碱

乙酰胆碱 (**22**) 是胆碱 (**24**) 与乙酰辅酶 A (**25**) 在胆碱乙酰基转移酶存在下发生反应的产物[7]。

$$\underset{(25)}{\text{乙酰 CoA}}+\underset{(24)}{(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH} \xrightarrow{\text{胆碱乙酰基转移酶}} (CH_3)_3N^+CH_2CH_2OCOCH_3+CoA \quad (9)$$

(**22**) 乙酰胆碱 (**26**) 辅酶 A

2.3. 药 理

乙酰胆碱是运动神经肌肉接头的递质 (相应受体为

N_2 受体），在植物神经系统中，它是交感神经节和副交感神经节节前纤维的递质（受体为 N_1、M 受体），也是副交感神经系统节后纤维的递质（受体为 M 受体）。已知乙酰胆碱也是哺乳动物脑中的神经递质。

中枢神经系统中的胆碱能神经元的通路，包括：(1) 直接由脑和脊髓发出的运动神经元组成的运动系统，(2) 特殊感觉传入时由丘脑向皮质投射的第二、三级神经元，(3) 脑干网状结构上行激动系统（分背、腹两束）及 (4) 边缘系统和大脑皮质内部的胆碱能纤维联系。

已经十分明确的是，乙酰胆碱是哺乳动物中枢神经系统中的兴奋性神经递质。大鼠皮下注射氯化乙酰胆碱的 LD_{50} 为 250mg/kg。

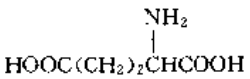
影响外周胆碱能神经系统的药物可缩瞳或扩瞳、消除肌无力症状或使肌肉松弛、治疗肠胀气或解痉、治疗尿潴留、减慢心率、治疗高血压等。

锥体外系运动的高级中枢纹状体内含胆碱能中间神经元，相关受体为 M_1 与僵住症和帕金森氏病（可用中枢 M 受体拮抗药苯海索治疗）有重要关系。大脑皮质感觉区有丰富的 M_1 胆碱受体，与清醒-睡眠的周期活动有关，静注 M 受体拮抗剂东莨菪碱可引起全身麻醉。海马 M_1 胆碱能系统的兴奋是学习、记忆和意识的基础，具有激动作用的 M 胆碱能药物能增强学习和记忆过程，而阿尔茨海默氏病的神经化学异常包括脑内乙酰胆碱减少。

3. 氨基酸类

3.1. L-谷氨酸

L-谷氨酸 (L-glutamic acid) [56-86-0] (**27**)，$C_5H_9NO_4$，分子量 147.13。L-2-氨基戊二酸 (L-2-aminopentanedioic acid)。为天然氨基酸，商品名 Glutaminol，Glutaton。



(**27**)

3.1.1. 性　质

L-谷氨酸自乙醇水溶液中以正交晶系双楔晶体析出，密度（20℃）1.538g/cm³，熔点 247～249℃（分解），$[\alpha]_D^{22.4}+31.4°$（$c=1.00$，6mol/L HCl），分子中 2 个 H^+ 离解以及 L-谷氨酸的共轭酸 H^+ 离解的离解指数 $pK'_1=2.19$，$pK'_2=4.25$，$pK'_3=9.67$。其在水中的溶解度，25℃时为 8.64g/L，50℃时为 21.86g/L，75℃时为 55.32g/L，100℃时为 40.00g/L。它很难溶于甲醇或乙醇（25℃时 0.07g/L），实际上不溶于醚、丙酮或冷冰醋酸。

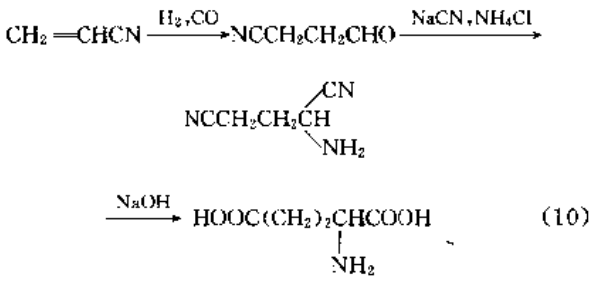
L-谷氨酸盐酸盐[138-15-8]为正交晶系双楔片状晶体，熔点 214℃（分解），$[\alpha]_D^{22}+24.4°$（$c=6$，水）。

谷氨酸也形成钠盐[142-47-2]及钙盐[9238-19-4]以及氯化钙复合物[34427-83-3]。

DL-谷氨酸[617-65-2]（**28**）商品名 Glutacid，从水中析出正交晶系结晶，密度（20℃）1.4601 g/cm³，熔点 225～227℃（分解），其在水中的溶解度，25℃时为 20.54g/L，100℃时为 284.9g/L。它微溶于醇及醚。

3.1.2. 合　成

L-谷氨酸的合成与拆分方法，已有综述[16]。从丙烯腈合成 DL-谷氨酸（**28**）的方法如(10)式所示[17]。



(10)

(**28**)

在体内，柠檬酸循环中的 α-酮戊二酸，通过直接氨化或氨基转移而形成 L-谷氨酸，氨基由 γ-氨基丁酸 (GABA) 供给。GABA 由谷氨酸脱羧形成，它经氨基转移形成丁醛酸，然后氧化成琥珀酸回到柠檬酸循环。两步氨基转移连起来即形成一个完整的循环，即 GABA 支路（见图 1）。

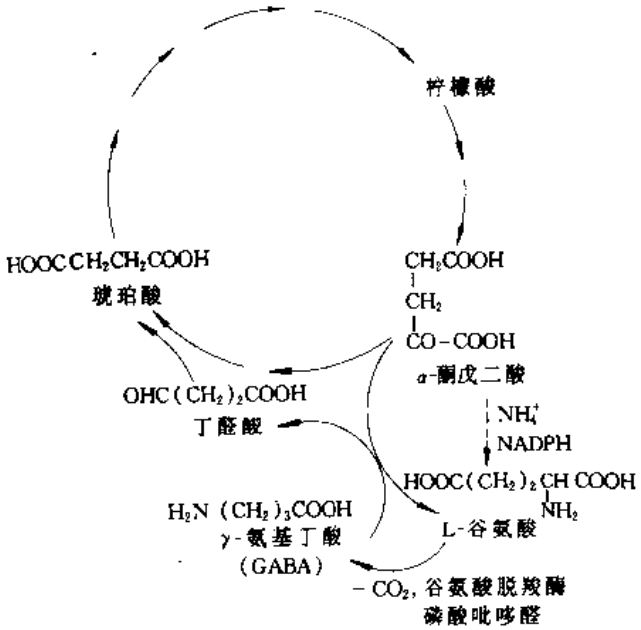


图 1　GABA 支路

3.1.3. 药 理

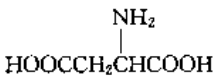
谷氨酸在脑内含量极高，超过体内其他组织。它在脊髓中的含量，后根多于前根，背部灰质多于腹部灰质，故认为是初级传入纤维的兴奋性递质。在脑中，谷氨酸能通路有皮质发出至纹状体、丘脑、伏膈核、嗅结节、外侧膝状体、杏仁核的通路；小脑平行纤维、攀纤维；视网膜至外侧膝状体的视觉通路。海马穿通通路、苔藓样纤维及 Schaffer 侧枝则有谷氨酸及天冬氨酸两种通路[18]。

谷氨酸几乎对所有神经元都有兴奋作用，且比天冬氨酸强。谷氨酸与突触的可塑性有关，参与学习与记忆过程，谷氨酸功能过度增强与神经元损伤，癫痫发生有密切关系。灭活的主要机理是摄取。存在着与谷氨酸结构类似的海人藻酸(kainic acid，KA)和使君子氨酸(quisqualic acid)的受体(合称非 *N*-甲基-D-天冬氨酸(非 NMDA)受体)，接受单突触传入冲动的运动神经元的受体属非 NMDA 受体。视神经的递质是谷氨酸。

海人藻酸全身或脑室内或脑组织内注射均可引起惊厥。海人藻酸的兴奋作用比谷氨酸强 500 倍。

3.2. L-天冬氨酸

L-天冬氨酸(L-aspartic acid)[56-84-8](**29**)，$C_4H_7NO_4$，分子量 133.10。L-氨基丁二酸(L-aminosuccinic acid)。为天然氨基酸。



(**29**)

3.2.1. 性 质

L-天冬氨酸[56-84-8]形成正交晶系双楔的叶状或杆状晶体，熔点 270～271℃，密度(12.5℃)1.661g/cm³，$[\alpha]_D^{20}$ + 25°(c = 1.97，6mol/L HCl)，离解指数 pK_1 = 1.88，pK_2 = 3.65，pK_3 = 9.60。它在水中的溶解度 0℃时为 1g/376.3mL，10℃时 1g/256.4mL，20℃时 1g/222.2mL，60℃时 1g/57.4mL，100℃时 1g/18.6mL。L-天冬氨酸易形成过饱和溶液。它较易溶于盐溶液，它也溶于酸及碱，但不溶于醇。

D-天冬氨酸[1783-96-6]$[\alpha]_D^{27}$ 为 −23.0°(c = 2.30，6mol/L HCl)。

L-天冬氨酸镁盐[2068-80-6]与钾盐[14007-45-5]的混合物商品名为 Aspara，Aspartat，Trophicard，Spartase。

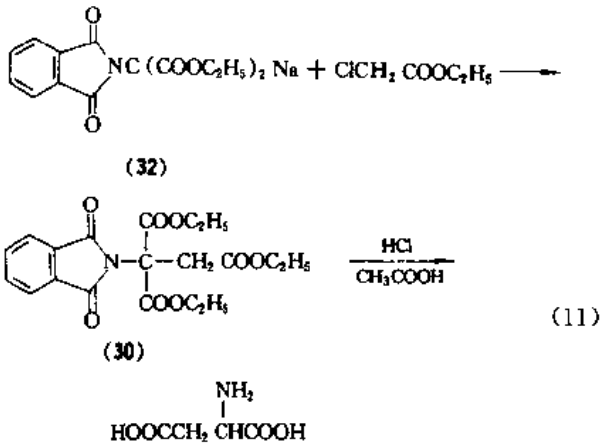
L-天冬氨酸钾盐商品名为 Aspara K。

L-天冬氨酸亚铁商品名为 Sideryl 及 Spartocine。

L-天冬氨酸钙盐[21059-46-1]商品名为 Calcireta rd。

3.2.2. 合 成

α-酞酰亚氨基乙烷-α，α，β-三羧酸三乙酯(**30**)以醋酸-盐酸水解即得 DL-天冬氨酸[617-45-8](**31**)，而前者可由酞酰亚氨基丙二酸二乙酯钠(**32**)与氯乙酸乙酯制得[19]。



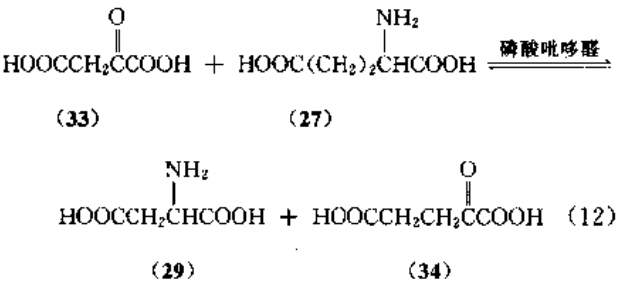
(**32**)

(**30**)

(**31**)

(11)

在体内天冬氨酸(**29**)由草酰乙酸(**33**)经转氨基反应得到，谷氨酸(**27**)是转氨基反应中氨基的供体，而磷酸吡哆醛是反应的辅酶。



(**33**) (**27**)

(**29**) (**34**) (12)

3.2.3. 药 理

天冬氨酸在脑内含量极高。其在脊髓腹部灰质多于背部灰质，因此认为它是脊髓中间神经元的兴奋性递质。侧嗅束和听神经的通路中递质为天冬氨酸；海马的穿通通路、苔藓样纤维、Schaffer 侧枝，递质有天冬氨酸和谷氨酸。

天冬氨酸几乎对所有神经元均有兴奋作用，作用与谷氨酸类似。其灭活的主要机理是摄取。

天冬氨酸衍生物 *N*-甲基-D-天冬氨酸(NMDA)兴奋作用极强。接受传入冲动的多突触反射的中间神经元受体属 NMDA 型。但 L-谷氨酸与 NMDA 受体结合的能力也非常强，非 NMDA 受体与 NMDA 受体很可能都以谷氨酸作为递质。不过天冬氨酸仍是兴奋性递质的候选者，

它主要作用于 NMDA 受体。

麻醉药氯胺酮(ketamine)对 NMDA 受体有选择性阻滞作用，故健忘是其主要不良反应，而 NMDA 拮抗剂也有明显的抗痉作用。

3.3. γ-氨基丁酸

γ-氨基丁酸(γ-aminobutyric acid)[56-12-2](**35**)，$C_4H_9NO_2$，分子量 103.12。4-氨基丁酸(4-aminobutanoic acid)。又名氨酪酸，piperidic acid，GABA。商品名 Gamarex。

3.3.1. 性　质

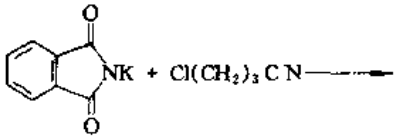
γ-氨基丁酸[56-12-2]易溶于水，但不溶或难溶于其他溶剂。它从甲醇-醚中以叶状结晶析出，从水-醇中以针状结晶析出。熔点 202℃；25℃时 H^+ 离解以及 $-NH_3^+OH^-$ 中 OH^- 离解的离解常数 $K_a=3.7\times10^{-11}$，$K_b=1.7\times10^{-10}$。熔化时它分解而生成吡咯烷酮及水。

其盐酸盐[5959-35-3]熔点 135～136℃。

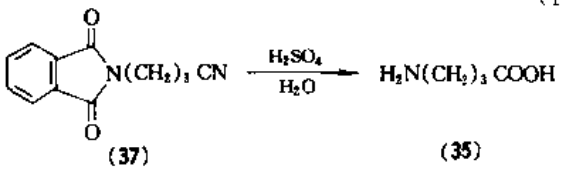
其乙酯[5959-36-4]为液体，沸点(1.6kPa 即 12mmHg 时) 76℃。

3.3.2. 合　成

GABA(**35**)有多种制备方法。一个方法是 γ-氯丁腈与邻苯二甲酰亚胺钾(**36**)反应生成 γ-邻苯二甲酰亚氨基丁腈(**37**)，然后与浓硫酸加热，并于加水后长时间煮沸[20]。反应如式(13)所示。



(**36**)



(**37**)　　(**35**)　　(13)

哺乳动物中枢神经系统及视网膜组织存在谷氨酸脱羧酶，L-谷氨酸在它的催化下可发生 α-脱羧反应生成 GABA。

3.3.3. 药　理

γ-氨基丁酸主要存在于脑内，在体内其他组织很少。黑质-纹状体系统含量最高[7]。GABA 能神经通路主要有：(a)纹状体、苍白球-黑质通路；(b)小脑-前庭外侧核通路；(c)黑质-丘脑、黑质-上丘通路；(d)膈、斜角带核-海马和内嗅区通路；(e)底丘脑-苍白球通路[11]。

至今已发现两种 GABA 受体亚型[21]：

(1) $GABA_1$(或 $GABA_A$)受体　受体与氯离子通道偶联。对突触后受体，GABA 可使氯离子内流。它也引起脊髓突触前抑制，这时它使氯离子外流而使神经末梢除极化。$GABA_A$ 受体实际是 $GABA_A$ 受体-氯通道-苯二氮䓬受体复合体的一部分。

(2) $GABA_2$(或 $GABA_B$)受体　受体与腺苷酸环化酶偶联，激活后使 K^+ 通透性增加，Ca^{2+} 通透性减小。

抑制性递质 GABA 在多数脑区引起抑制性突触后电位(IPSP)，而 IPSP 又包括快、慢两种成分，快成分可被 $GABA_A$ 拮抗剂阻滞，而慢成分则可被 $GABA_B$ 拮抗剂所阻滞。

1,4-苯二氮䓬类，可能还有巴比妥类，可促进 GABA 的传递，而具镇静、抗惊、催眠作用。丙戊酸的抗惊厥作用，可能部分是由于它影响 GABA 的合成和代谢而增加了脑内的 GABA。几个引起惊厥的物质，包括荷包牡丹碱(bicuculline)、picrotoxinin 及戊四唑，均为 GABA 受体拮抗剂。亨廷顿氏舞蹈病(Huntington's chorea)及帕金森氏病患者有关脑区谷氨酸脱羧酶(GAD)活力下降，小儿缺乏 GAD 的辅酶维生素 B_6 则易发生惊厥[7,22]。

3.4. 甘氨酸

甘氨酸(glycine)[56-40-6](**38**)，$C_2H_5NO_2$，分子量 75.07。氨基乙酸(aminoacetic acid)，又名 glycocoll。商品名 Gyn-Hydralin，Glycosthène。



(**38**)

3.4.1. 性　质

甘氨酸从醇中析出单斜棱柱形结晶。它于 233℃开始分解，于 290℃完全熔结；密度 1.1607g/cm³；离解指数 $pK_1'=2.34$，$pK_2'=9.60$。其在水中的 0.2mol/L 溶液，pH 为 4.0。在 100ml 水中的溶解度，25℃时为 25.0g，50℃时为 39.1g，100℃时为 67.2g；无水乙醇 100g 溶解甘氨酸 0.06g；它溶于 164 份吡啶，几不溶于醚。

存在两种盐酸盐，甘氨酸·HCl [6000-43-7] 及(甘氨酸)₂·HCl[13059-60-4]，前者熔点 182℃，后者为 189℃。它也以钠盐[6000-44-8]存在。

3.4.2. 合　成

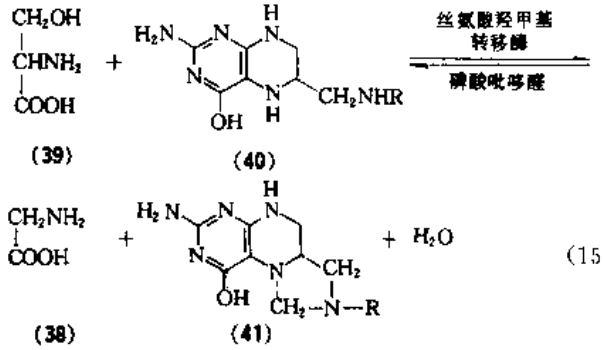
甘氨酸(**38**)可由氯乙酸氨化制备[23]。

$$ClCH_2COOH \xrightarrow{NH_4HCO_3,NH_4OH} H_2NCH_2COOH \quad (14)$$

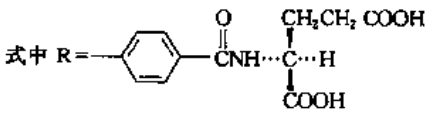
(**38**)

甘氨酸的生物合成已经过广泛研究。丝氨酸

(39)在丝氨酸羟甲基转移酶催化下可与四氢叶酸(40)反应，生成甘氨酸（38）和 N^5，N^{10}-亚甲基四氢叶酸(41)。丝氨酸在神经组织中系由葡萄糖经3-磷酸甘油酸及3-磷酸丝氨酸形成。甘氨酸也可由乙醛酸与谷氨酸在氨基转移酶催化下生成。



(39) (40) (38) (41) (15)



3.4.3. 药 理

甘氨酸是中枢神经系统中的另一个抑制性神经递质。它主要存在于脊髓前角等处。甘氨酸可能是脊髓中间神经元的抑制性神经递质[7]。在视网膜中它也可能是神经递质或神经调节物质。士的宁可以阻滞甘氨酸的作用引起惊厥。破伤风毒素抑制甘氨酸释放而导致脊髓性强直性惊厥[22]。

3.5. 牛磺酸

牛磺酸 (taurine) [107-35-7] (42)，$C_2H_7NO_3S$，分子量 125.14。2-氨基乙烷磺酸 (2-aminoethane sulfonic acid)。

3.5.1. 性 质

牛磺酸形成单斜晶系棱柱状大晶体，熔点 300℃ (分解)，离解指数 $pK_1'=1.5$，$pK_2'=8.74$。在12℃时它溶于15.5份水，在17℃时100份。95%乙醇溶解0.004份。不溶于无水乙醇。

3.5.2. 合 成

牛磺酸可由 (43) 与亚硫酸钠制备：

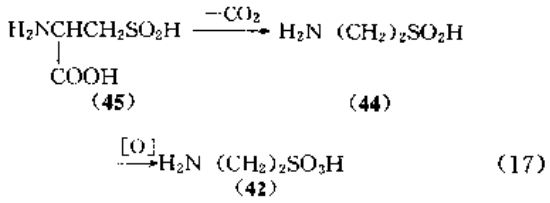
$$Br(CH_2)_2NH_2\cdot HBr + Na_2SO_3 \longrightarrow$$

β-溴乙胺氢溴酸盐 (43)

$$H_2N(CH_2)_2SO_3H + 2NaBr \quad (16)$$

(42)

在脑内牛磺酸由亚牛磺酸 (44) 氧化生成，后者则由半胱氨酸亚磺酸 (45) 脱羧形成。



(45) (44)

$$\xrightarrow{[O]} H_2N(CH_2)_2SO_3H \quad (17)$$

(42)

3.5.3. 药 理

在哺乳动物中枢神经系统各部位、视网膜及心脏中牛磺酸均有很高浓度。在胎儿发育时脑内牛磺酸总量增加，断奶时最高，其后逐渐下降。脑组织能蓄积和释放牛磺酸。其对中枢神经系统神经元的作用是抑制性的。色素性视网膜炎、癫痫、先天愚型时牛磺酸水平可有明显改变，心脏病时也可能变化。全身给予牛磺酸对癫痫可能有治疗作用。牛磺酸是中药牛黄的主要有效成分，临床广泛用于强肝、利胆、解热、抗炎、强心、降压、降糖、降胆固醇等。

4. 腺苷三磷酸与腺苷

4.1. 腺苷三磷酸

腺苷三磷酸 (adenosine triphosphate) [56-65-5]，$C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$，分子量 507.21。腺苷 5′-(四氢三磷酸) [adenosine 5′-(tetrahydrogen triphosphate)]。又名三磷酸腺苷，ATP。商品名 Adephos，Adetol，Atipi，Atriphos，Striadyne，Triadenyl，Triphosaden。注射用的二钠盐溶液商品名 Trinosin，Adetphos，Circulen "Kyorin"，Atenen。

4.1.1. 性 质

腺苷三磷酸是在腺苷核糖的5′位羟基上结合1个二缩三磷酸的核苷酸。在1mol中含有2个高能磷酸键。在pH2时于257nm、在pH7时于259nm显示最大吸收。中性条件下相当稳定，酸性条件下不稳定，可游离出磷酸。

4.1.2. 制 备

ATP是机体自身产生的高能物质。其制造最初用兔肌肉提取，每kg得2g。后用啤酒酵母发酵法及酶转化腺嘌呤、腺苷、AMP制造ATP；或以菠菜叶绿体进行光合作用由AMP生产ATP (光合磷酸化)。也可用产氨短杆菌从腺嘌呤或其衍生物合成ATP。

4.1.3. 药 理

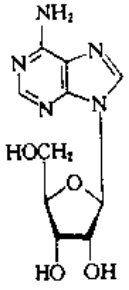
G. Burnstock 于1972年提出以ATP作为递质的嘌呤能神经的假说[24]。他指出外周某些非胆碱能非肾上腺素能植物神经纤维，能合成与储存ATP，存在大而不透明的囊泡，神经活动时释放ATP，可记录到抑制性接头

电位。存在着 ATP 受体。ATP 作为共存递质而与其他递质一起释放的可能性比较大。

ATP 使冠状动脉和肾血管扩张，而使肺血管收缩，它松弛胃、肠、子宫及细支气管平滑肌，但使膀胱和回肠末端平滑肌收缩。对支气管有先收缩后松弛(系降解产生的腺苷引起）的双相作用。

4.2. 腺　苷

腺苷（adenosine）[58-61-7]（**46**），$C_{10}H_{13}N_5O_4$，分子量 267.24。9-β-D-核呋喃糖基-9*H*-嘌呤 6-胺（9-β-D-ribofuranosyl-9*H*-purin-6-amine）。又名腺嘌呤核苷。商品名 Adenocard。



(46)

4.2.1. 性　质

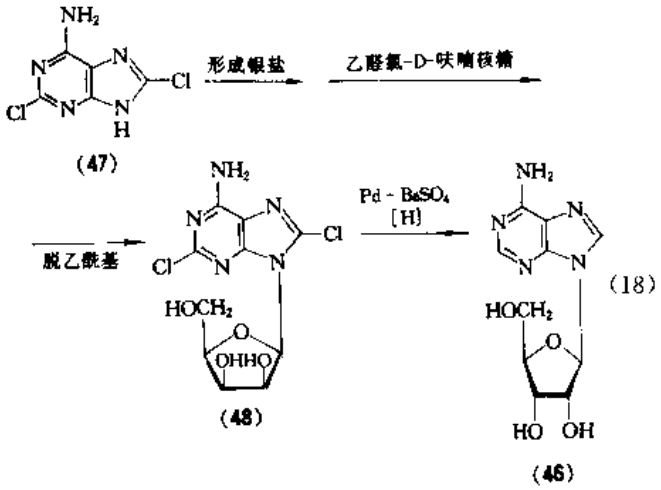
腺苷熔点 234～235℃，$[\alpha]_D^{25}$ −61.7°（c=0.706，水），从水中生成结晶。其紫外最大吸收位于 260nm（ε 15100）。它易溶于水，特别易溶于热水，实际上不溶于醇。

腺苷的苦味酸盐 [6128-21-8] 熔点 195～198℃。

4.2.2. 合　成

最早报道的腺苷合成法如（18）式所示[25]。

腺苷有多条生物合成途径，如 5′-腺苷酸脱磷酸、腺苷基高半胱氨酸分解、3′-腺苷酸脱磷酸、从核糖核酸（RNA）的腺苷端基生成、腺嘌呤与核糖-1-磷酸的反应[26]。



(47)　(48)　(46)　(18)

4.2.3. 药　理

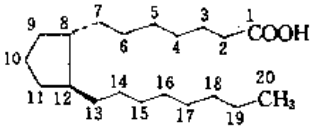
腺苷可能是局部产生的调节物质。腺苷作用面极广，可使血管（包括冠状动脉）扩张（但肾血管收缩），对心脏具负性肌力和负性频率作用，松弛胃肠道及气管平滑肌、抑制脂肪分解，阻止血小板聚集，抑制淋巴细胞，促使肥大细胞释放组胺，加速肾上腺皮质髓体的生成。对中枢神经系统有镇静作用。它能抑制神经末梢释放递质。至于细胞外腺苷的来源，可能系神经末梢释放的 ATP 降解，也可能由突触后效应细胞释放的 ATP 转化，而对突触前末梢起负反馈作用。

腺苷受体（主要分布于突触前神经末梢），可分为腺苷 1 型（A_1，R_i）和 2 型（A_2，R_a）受体（以上统称 R 受体）和细胞内的 P 部位[27]。

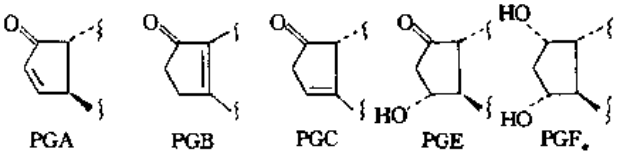
腺苷于 1989 年作为抗心律失常药已上市，用于阵发性室上性心动过速和缺血性心脏病。

5. 前列腺素

前列腺素（prostaglandin，PG）是假想的母体前列腺烷酸（**49**）的衍生物（见前列腺素），根据环戊烷环系的特点，可分成 PGA、PGB、PGC、PGE 和 PGF。等五组。



(49)

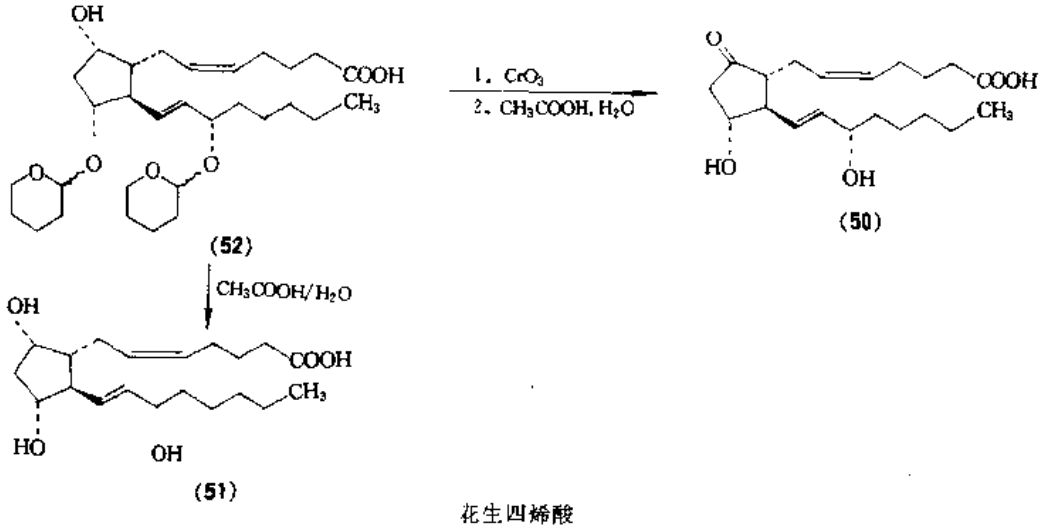


E 及 F 型前列腺素是主要的前列腺素，因为它们是 PG 合成酶系统的主要产物。下标 2 表示侧链中的双键数，α 表示 C_9-羟基位于环平面之下。

5.1. 合　成

已报道了各种前列腺素的全合成[28]。式（19）是应用最广的合成法，即 PGE_2 [363-24-6]（**50**）及 $PGF_{2\alpha}$ [551-11-1]（**51**）的合成法[29]。

前列腺素由花生四烯酸形成，后者由饮食中的必需多不饱和脂肪酸生成。其生物合成途径中的关键一步是 C_8、C_{11}及 C_{15}引入氧原子而生成内过氧化物 PGG_2[30]（见图 2）。



(19)

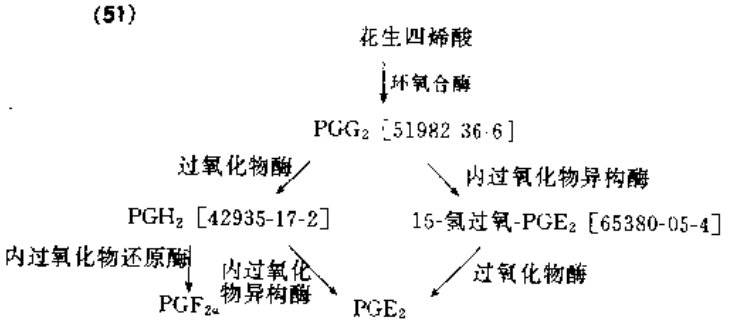


图 2 前列腺素生物合成途径

5.2. 药 理

前列腺素对多种生理功能起着重要的调节作用。对外周和中枢神经系统也有明显的作用。大脑和脊髓中前列腺素含量可达 400ng/g 组织，以大脑皮质合成的能力为最强。前列腺素对中枢神经系统的作用极为广泛，且随脑区和前列腺素的不同而异。其作用有镇静（静注、脑室内注射）、抗惊厥、兴奋脊髓反射（静注）、引起疼痛（PGE 脑室内注射）、升高体温（脑室内注射）、影响摄食（全身或下丘脑注射）、释放垂体激素包括抗利尿激素（脑室内、颈动脉注射、静脉注射）、兴奋呼吸和中枢性血压升高（后两者系颈动脉注射引起）等。前列腺素作用于植物神经末梢的膜，从而影响神经冲动时递质的释放量。如效应细胞释放的 E 型前列腺素可能以反馈抑制的方式防止过量去甲肾上腺素释放，这可以解释连续刺激引起释放减少的自动抑制现象。研究表明前列腺素可能起着神经调质的作用[31]。

6. 下丘脑释放激素类神经肽

6.1. 促肾上腺皮质激素释放激素

促肾上腺皮质激素释放激素 [corticotropinreleasing hormone (CRH), corticotropinreleasing factor (CRF), corticoliberin (e)] (**53**)。

80 年代初 W. Vale 等阐明 CRH [9015-71-8] 的结构为四十一肽，其氨基酸顺序见 (**53**)。

S—E—E—P—P—I—S L—D—L T—F—H—L—L—
—R—E—V—L—E—M—A—R—A—E—Q—L—A—Q—
—Q—A—H—S—N—R—K—L—M—E—I—I—NH_2

(**53**)

CRH 由下丘脑分泌，作用于垂体前叶产生 ACTH 的细胞，促进 ACTH 的分泌，同时抑制促性腺激素 (LH) 的分泌。免疫组织学研究表明 CRH 在室旁核中存在较多，它存在于进入正中隆起的神经纤维，以及向脑干、脊髓投射的神经纤维中[32]。此外也存在于内侧前脑束、大脑皮质和海马。

脑室内注射引起血浆儿茶酚胺水平上升、血糖升高、心率加快、血压升高。CRH 可直接引起大鼠的性行为 (lordosis behavior，不需通过 β-内啡肽)，在新生儿时期促进开眼，不通过 ACTH 而直接舒张外周血管，并能抑制摄食（应激状态下的食欲下降）[33]。

除中枢组织外 CRH 还存在于胃、十二指肠、胰、肾上腺髓质及胎盘，起着旁分泌作用[33]。

6.2. 促甲状腺激素释放激素

促甲状腺激素释放激素 (thyrotropin releasing hormone，TRH) [24305-27-9] (**54**)，$C_{16}H_{22}N_6O_4$，分子量 362.40。5-氧代-L-脯氨酰-L-组氨酰-L-脯氨酰胺 (5-oxo-L-prolyl-L-histidyl-L-prolinamide)。又名促甲状腺激素

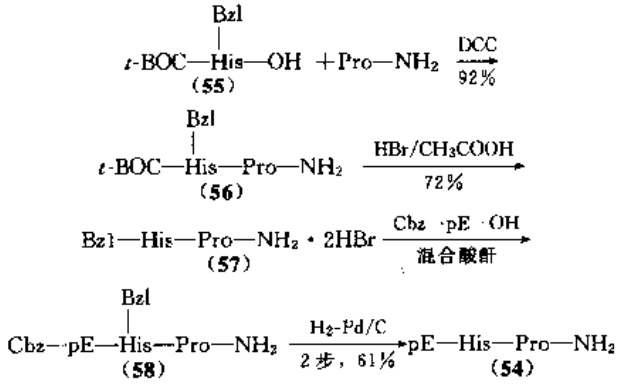
释放因子(thyrotropinreleasing factor，TRF)，protirelin，lopremone，thyroliberin。商品名 TRH-Roche，Antepan，Relefact TRH，Stimu-T.S.H.，Thymone，Thypinone，Thyrefact，Xantium。

6.2.1. 性　质

TRH 为三肽，易溶于无水甲醇，部分溶解于氯仿，完全不溶于吡啶。在体外，它可被重氮化的对氨基苯磺酸、血浆、血清或全血失活。它能耐受蛋白水解酶的作用。脯氨酸肽链内切酶可使之灭活。

6.2.2. 合　成

TRH 已由经典法及固相法合成[34,35]，其中一个方法如（20）式所示。



(20)

式中 Bzl＝$C_6H_5CH_2$--，*t*-BOC＝ $(CH_3)_3COCO$—，Cbz＝$C_6H_5CH_2OCO$--，pE＝ （焦谷氨酰基）

TRH 在下丘脑合成，而从神经释入门静脉。

6.2.3. 药　理

TRH 通过垂体门脉系统刺激垂体前叶释放促甲状腺激素（TSH）而调节甲状腺分泌功能。TRH 神经元存在于大脑穹隆周围，背内侧核、下丘脑前核、脑室周围、室旁核、外侧区等[36]。在大鼠脑内，下丘脑仅含 TRH 样免疫反应性的 20%[37]，其他含于丘脑（34%），大脑（27%）和脑干（19%）。在脊髓内主要分布于前角，TRH 神经末梢围绕着运动神经元。对 TRH 的分泌，脑啡肽起促进作用，神经降压素、缩胆囊素、生长抑素则起抑制作用[38]。

TRH 还有觉醒、抗抑郁、增强自发运动、引起体温上升、呼吸过度、流泪和竖毛等作用[38]。此外由于存在于胰岛，认为与胰岛素分泌有关。又已知在胃中产生促胃液素的细胞中，TRH 与缩胆囊素共存[39]。

临床上常用 TRH 试验，检查垂体 TSH 分泌功能，诊断垂体功能不全及甲状腺机能亢进及低下。临床上用于意识障碍的治疗。对单纯性 TRH 缺乏症，可口服 TRH 治疗。

其类似物 RX77368（pE—His—3，3-Me_2Pro—NH_2）可耐受脯氨酸肽链内切酶降解，作用持久，但临床价值尚待证明。

6.3. 生长激素释放激素

生长激素释放激素（growth hormone releasing hormone (GHRH)），又名生长激素释放因子（growth hormone releasing factor (GHRF)）、GRF、hGRF、hpGRF、somatoliberin、somatocrinin。

1982 年 R. Guillemin 等[40]从肢端肥大症患者的胰肿瘤提取物分得 GHRH（人胰岛）[83930-13-6]（**59**），并确定了结构。人、猪、羊、牛的 GHRH 是十分相似的 44 肽，大鼠 GHRH 为四十三肽，C 端为天门冬酰胺，与人 GHRH 的一致率为 67%。

Y—A—D—A—I—F—T—N—S—Y—R—K—V—L—G—Q—
—L—S—A—R—K—L—L—Q—D—I—M—S—R—Q—Q—
—G—E—S—N—Q—E—R—G—A—R—A—R—L—NH_2

(**59**)

GHRH 促进垂体前叶细胞产生和分泌生长激素（GH）。它存在于弓状核及腹内侧核[41]。GHRH 细胞的轴索投射至正中隆起，它经轴索流输送。由轴索末梢排入门脉血管。GHRH 的作用是使垂体分泌 GH 的细胞的细胞膜腺苷酸环化酶活化，cAMP 的产生增加，使 cAMP 依赖性蛋白激酶活化，从而促进 GH 的合成与分泌。

除对垂体的作用之外，脑室内给予少量 GHRH 即可使摄食量增加（大量给予可使之减少），脑室内给予 GHRH 具有非 REM 睡眠诱导活性，可见活动性低下，慢波睡眠增加，也与其他植物神经反射有关[42]。

临床上可用于垂体前叶机能检查。对于侏儒症的治疗，有些病例应在 GH 补充疗法的同时使用 GHRH。

6.4. 促黄体生成激素释放激素

促黄体生成激素释放激素（luteinizing hormonereleasing hormone (LHRH)）[9034-40-6]（**60**），$C_{55}H_{75}N_{17}O_{13}$，分子量 1182.33。又名促黄体生成激素释放因子（luteinizing hormone releasing factor LHRF）、LHRH/FSHRH、LRF、LRH、gonadorelin、gonadotropin releasing factor、GnRH、gonadoliberin、luliberin。商品名 Fertagyl、Fertiral、Kryptocur、Relefact LHRH。

pE—H—W—S—Y—G—L—R—P—G—NH_2

(**60**)

6.4.1. 性　质

LHRH 促使垂体激素释放的作用可被胰凝乳蛋白酶、番木瓜酶、枯草杆菌蛋白酶以及嗜热菌蛋白酶（ther-

molysin）所破坏。LHRH的$[\alpha]_D^{20}$为-50°（于1%醋酸中）。

6.4.2. 合 成

已报道了LHRH的固相合成法[43]。

6.4.3. 药 理

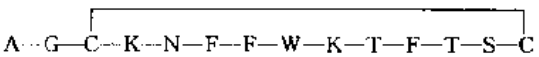
LHRH刺激垂体激素，促黄体生成激素（LH）及卵泡刺激素（FSH）的分泌，但对FSH分泌的刺激作用稍低，它们引起的生化变化可诱导排卵。灵长类动物在下丘脑内侧基底部（MBH）存在着LHRH。据报道，雌激素、睾丸素引起的负反馈直接作用于这种MBH神经元[44]。其次较集中的部位是下丘脑前部及视前区。经电离子透入疗法给下丘脑神经元以LHRH，可使其兴奋或者抑制。已切除卵巢而给予雌激素的雌性大鼠于下丘脑内侧基底部注射LHRH，可使之出现交配行为[7]。LHRH也存在于脊髓后角。已证明LHRH是牛蛙交感神经节中传递迟慢兴奋性突触后电位（EPSP）的物质。交感神经节中的LHRH纤维来自脊髓[45]。

LHRH对垂体前叶的作用存在着脱敏感性强的特点，即持续给予LHRH，其促进分泌的作用很快减弱。故长效LHRH激动药醋酸亮丙瑞林、醋酸戈舍瑞林、醋酸6-D-色戈那瑞林可抑制促性腺激素分泌，用于治疗性早熟、多发性卵巢囊肿、子宫内膜异位及前列腺癌。临床上给予LHRH负荷量，可测定垂体分泌LH及FSH的机能，特别是低促性腺激素型性腺机能低下症。

6.5. 生长激素释放抑制因子

生长激素释放抑制因子（生长抑素，somatostatin，(SOM，SS)）[51110-01-0]（**61**），$C_{76}H_{104}N_{18}O_{19}S_2$，分子量1637.92。又名生长激素释放抑制激素（growth hormone release inhibiting factor（GHRIF）；somatotropin release inhibiting factor，(SRIF，SRIF-14)）。

生长抑素系W. Vale等[46]于1972年自羊及大鼠下丘脑提得的环状十四肽，其结构为（**61**）所示。



A—G—C—K—N—F—F—W—K—T—F—T—S—C

（**61**）

6.5.1. 合 成

SOM由前体生成的过程已经阐明[47]。

生长抑素的合成已有报道[48~52]。固相合成法通常可得15%～35%的线型二硫醇。高稀释度技术可用于得到环状生长抑素，收率约60%。也可用几种片段缩合方法以溶液法制备生长抑素。

6.5.2. 药 理

已用免疫组织化学或放射免疫法证明生长抑素存在于脑干、大脑皮质、脊髓及后根神经节，也存在于胃、肠及胰。

下丘脑仅含体内生长抑素总量的25%左右，以正中隆起浓度最高。它在下丘脑生成，作为内分泌物质经垂体门脉系统进入垂体前叶，抑制生长激素、促甲状腺激素及催乳激素的释放。

它在胰内作为旁分泌物质抑制胰岛素、高血糖素释放。

经电离子透入疗法给予本品可使皮质、海马及纹状体中多种神经元兴奋[53]。动物脑室内注射可引起自发运动活性下降、对巴比妥类的敏感性减小及食欲增加。生长抑素能使快速眼运动（REM）睡眠选择性地增加。于大鼠第三脑室每日注射20μg连续2日，可使REM睡眠明显增加，而对非REM睡眠则并无影响[54]。据认为它作用于下丘脑的睡眠调节机理，通过释放5-羟色胺而诱导REM睡眠。生长抑素也是热刺激的痛觉信息从外周传的脊髓的第一级感觉神经的递质[55]。

生长抑素及其类似物可用于治疗肢端肥大症、糖尿病、出血性溃疡及胰腺炎[56]。其八肽合成类似物奥曲肽（octreotide）药理作用相似，但作用时间大大延长[57]。

7. 垂体激素类神经肽

7.1. 促肾上腺皮质激素

促肾上腺皮质激素（促皮质素，corticotrop(h)in，adenocorticotrop(h) in（ACTH））[9002-60-2]。

人ACTH [12279-41-3]的结构（**62**）为三十九肽。

S—Y—S—M—E—H—F—R—W—G—K—P—V—G—
—K—K—R—R—P—V—K—V—Y—P—N—G—A—
—E—D—E—S—A—E—A—F—P—L—E—F

（**62**）

牛ACTH [12715-92-3]及羊ACTH [39319-42-1] 33位均有谷氨酰胺（Q）代替谷氨酸（E）。

7.1.1. 性质（牛ACTH）

牛ACTH为白色粉末，易溶于水。水溶液对热稳定；如pH7.5的溶液可置沸水浴中120 min。它能溶于60%～70%的醇或丙酮。在等电点（pH4.65～4.80）时它被部分沉淀。2.5%三氯乙酸、20%磺基水杨酸及5%醋酸铅溶液均可使之沉淀。在0.1mol/L HCl中，0.2%的溶液在100℃保温1h，其活性仍能保留，但在0.1mol/L NaOH中于同样条件下经30min即可失去效价。以胃蛋白酶消化，并不能破坏其活性。

7.1.2. 合 成

人ACTH的化学合成已在溶液中用片段缩合法以及对称酸酐偶合的固相合成法完成[58]。ACTH的生物合

成在垂体前叶中进行。

7.1.3. 药　理

垂体释放的 ACTH，经血液循环到达肾上腺皮质，促使后者生成及分泌肾上腺皮质激素。

除了垂体前叶，在大脑、下丘脑也存在着具有 ACTH 免疫反应性的活性肽。大脑中的 ACTH 可能参与行为的调控，与下丘脑弓状核区相联系的神经元所产生的 ACTH 和 β-内啡肽非常重要，缺乏这些细胞的动物记忆力受到影响，并且对痛觉异常敏感。

ACTH 4～10 这个七肽是生物活性中心，据称它与行为有关，注射于人体，可使观察力、注意力、理解力、记忆力增强，并能减轻焦虑情绪。

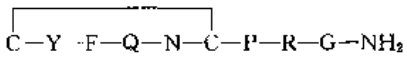
ACTH 具有抑制睡眠，促进觉醒的作用。ACTH 分解时生成的去乙酰-α-促黑素细胞激素（=ACTH 1～13）能诱导非 REM 睡眠，生成的 CLIP（促皮质素样中叶肽，=ACTH 18～39）能诱导 REM 睡眠[54]。

用于医疗的产品有 ACTH、长效 ACTH、阿沙克肽（alsactide，为 [β-丙氨酸^1，赖氨酸^{17}] 促皮质素（1～17）十七肽-4-氨基丁基酰胺）[59]、ACTH 1～24（synacthen）。它们用于肾上腺皮质功能检查以及继发性肾上腺皮质功能低下的治疗。

7.2. 加 压 素

加压素（vasopressin，VP，antidiuretic hormone，ADH，β-hypophamine）。

人加压素 [9034-50-8]（**63**）为九肽，1954 年由 du Vigneaud等分离纯化、阐明其结构，并化学合成。合成的纯品 1mg 约含 400 单位活性。



C—Y—F—Q—N—C—P—R—G—NH_2

(63)

加压素与催产素由同一个前体衍生，但由不同的神经分泌巨细胞群合成。

加压素是垂体后叶分泌的维持体液平衡所必需的激素，能增加肾集合管对水分的再吸收，还能使血管（特别是毛细血管和小动脉）收缩。它广泛分布于中枢神经系统，特别在视上核及室旁核较多。

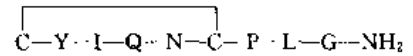
加压素对垂体前叶分泌 ACTH 具有刺激作用[60]。正常大鼠脑内或全身注射加压素，对学习与记忆具有增强作用[61]。蓝斑核、孤束核等脑干神经核或侧脑室注射加压素，可使血压上升，心率增加，表明其具有中枢性心血管调节作用。据推测加压素的中枢作用还有调节体温、调节脑血管通透性、提高痛觉阈值等，且与饮水、摄食及性行为有关。

加压素在临床上用于治疗尿崩症、咯血和门脉压增高引起的上消化道出血。

7.3. 催 产 素

催产素（缩宫素，oxytocin）[50-56-6]（**64**），$C_{43}H_{66}N_{12}O_{12}S_2$，分子量 1007.23。又名 α-hypophamine，ocytocin，OT。商品名 Endopituitrina，Pitocin，Syntocinon，Nobitocin S，Orasthin，Oxystin，Partocon，Synpitan，Piton-S，Uteracon。

催产素也是 1954 年 du Vigneaud 等分离纯化、阐明结构（**64**）并化学合成的垂体后叶激素，为九肽：



C—Y—I—Q—N—C—P—L—G—NH_2

(64)

催产素的生理意义不如加压素明确。已知它能促进子宫肌收缩及乳汁射出。催产素也存在于脑及脊髓内。在脑内主要分布于室旁核及视上核。

催产素作为神经肽，对催乳激素的分泌具有促进作用[62]。对于学习与记忆，它与加压素相反，具有抑制作用。其他尚有诱导母性行为的作用。

催产素在临床上主要用于引产、产前子宫收缩无力、产后出血和子宫复旧不全。

7.4. 促黑素细胞激素

促黑素细胞激素（melanotropin，melanophore-affecting hormone，melanocyte-stimulating hormone（MSH），melanophore hormone，melanophore dilating hormone，melanophore expanding hormone，melanophore-stimulating hormone，melanotropic hormone，chromatophorotropic hormone，melanosome-dispersing hormone，pigmentation hormone）[9002-79-3]。

鱼及两栖动物的垂体中间部释放 α-MSH 和 β-MSH 两种肽类激素，使黑素细胞的色素颗粒分散，皮肤迅速改变颜色。α-MSH 与 ACTH 的 N 端 13 个残基相同。α-或 β-MSH 均非人垂体分泌的主要激素。人类给予 α-MSH 或提高 ACTH 水平可使黑素化稍有增加。

α-MSH（人、猪）[581-05-5] 的结构如（**65**）。

Ac—S—Y—S—M—E—H—F—R—W—G—K—P—V—NH_2

(65)

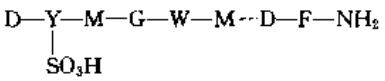
α-MSH 为等电点 10.5 的碱性十三肽，10～13 位氨基酸是关键部位。α-MSH 可能与动物的行为与记忆有关。α-MSH 能诱导非 REM 睡眠。

8. 脑肠肽类神经肽

8.1. 缩胆囊素

缩胆囊素（cholecystokinin，cholecystokinin-pan-creozymin，pancreozymin，CCK，CCK-PZ）[9011-97-6]，最初由 Mutt 等从猪上段小肠分得，为三十三肽（CCK-33

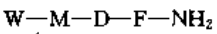
(猪)[67256-27-3]，后来又分到其N端之前再延伸6个氨基酸的CCK-39肽(猪)[79955-77-4]。其结构特点为羧端倒数第7位的酪氨酸的酚基须经硫酸酯化方能发挥活性，且第3～8位与18～23位顺序出现重复。通过化学合成研究，了解CCK-8肽(猪)[25126-32-3](为硫酸酯)(66)已具有充分的生物活性。此后发现CCK-8肽也是天然产物。



(66)

酸性食糜自胃进入十二指肠及空肠，引起CCK分泌。它在外周具有刺激胆囊收缩、胰脏外分泌、抑制胃排空及促进肠道运动等作用。肠中CCK以三十三肽为主。

CCK-8肽及CCK-33肽广泛分布在脑内，而以CCK-8肽为主。CCK样肽在整个脑中的含量比其他神经肽的含量高出10～100倍。CCK-8肽在大脑皮质含量最高，下丘脑、海马、杏仁核及脊髓次之。胰岛神经末梢中有较多的CCK羧端四肽酰胺(isotetragastrin)[82392-97-0](67)。



(67)

CCK肽集中于神经末梢突触囊泡中，受到刺激后可释出。也存在着CCK受体。这些说明它具有神经递质或神经调质的特征。大脑皮质提取液中的酶系可将CCK-33肽降解为CCK-12肽及CCK-8肽。

CCK-8肽经电离子透入疗法给予可迅速兴奋大脑皮质、海马和脊髓背角神经元。局部注射于腹侧被盖可兴奋多巴胺能神经元。CCK-8肽可能是脑内参与食欲调控的因子之一(外周注射也有此作用)，它有抗肥胖效果。其中枢作用还有镇痛、降温、抗吗啡镇痛的作用。CCK-8肽具有诱导非快动眼运动睡眠的作用。

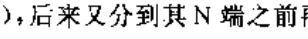
CCK羧端四肽酰胺是调控胰岛素、胰高血糖素、生长抑素分泌的内在释放因子，是特异的强效神经递质，但促胰脏外分泌效应甚差，而CCK-33肽或CCK-8肽不显示类似的促内分泌的效应，但促进酶液分泌等效应却非常明显。

两栖类皮肤中存在着与CCK类似的雨蛙肽(caerulein)[17650-98-5]，临床上具镇痛作用，且有抗精神病效应。丙谷胺为CCK的受体拮抗剂，能对抗CCK的中枢作用[63]。

8.2. P物质

P物质(substance P，SP)[11035-08-8，12769-48-1](68)，$C_{63}H_{98}N_{18}O_{13}S$，分子量1347.66。

P物质系1931年von Euler等从马肠管中分得，1971年Leeman等确定其为十一肽[64]。



(68)

1983年根据SP前体基因结构的分析，阐明由β-前速激肽原基因生成的前体含有P物质与神经激肽A(K物质)[65]。另一种前体α-前速激肽原只含SP片段。SP前体已用重组DNA技术克隆成功。

P物质、神经激肽A、软体动物中的涎肽(eledoisin)、两栖类动物中的kassinin、泡蟾肽(physalaemin)等，其C端氨基酸顺序都是F—X—G—L—M—NH_2，这些肽组成速激肽族。

8.2.1. 性 质

SP的生物活性可被胰蛋白酶及胰凝乳蛋白酶所破坏。高纯度P物质的水溶液经数分钟即失去生物活性；然而可贮存于低pH溶液、贮存于氮气下，或加各种抗氧剂来防止活性下降。加入吐温-80、明胶、人血浆白蛋白或牛γ-球蛋白可增加水溶液的稳定性。

8.2.2. 合 成

P物质的氨基酸顺序及其固相合成法已有报道[64,66]。

8.2.3. 药 理

P物质在外周及中枢神经系统中分布广泛，在所有神经肽类中P物质几乎是最能满足神经递质的必要条件[67,68]。

SP在后根投射到脊髓后角的神经元中浓度很高，它可能是痛觉从外周传向脊髓的初级传入感觉纤维的神经递质。SP在感觉神经的外周端含量也高，可能在组织损伤时释放出来参与炎症过程，增加局部毛细血管通透性，导致肥大细胞释放组胺。

植物神经内也有含大量SP的神经末梢，电生理研究证明，电离子透入疗法给予SP引起神经节细胞产生迟慢兴奋性突触后电位(EPSP)。

在中枢神经系统中，SP使多种神经细胞兴奋，具有收缩平滑肌、促进分泌、降低血压等多种生理作用。SP在脑内分布很广。一些儿茶酚胺神经元胞体集中的区域，如蓝斑核、黑质和中脑被盖，SP末梢也较多。经电离子透入疗法给予SP可激活蓝斑核神经元放电。将SP微量注射到黑质多巴胺能神经元区域，可激活多巴胺能黑质-纹状体通路。

在脊髓、下丘脑及基底神经节已证明有使P物质失活的酶。

研究表明SP受体有两种亚型：SP-P型及SP-E型，目前正在研究其拮抗剂。

黑质中P物质神经元的缺乏可能是亨廷顿氏舞蹈病的原因之一[67]，P物质能促进多巴胺释放，其过度释

放是精神分裂症的原因之一。

8.3. 神经激肽 A

神经激肽 A（neurokinin A，NK_A）［86933-74-6］（**69**）又称 K 物质（SK）、神经介素 L（neuromedin L，NML），是速激肽族的新成员，系 1983 年自猪脊髓分离而得，已确定结构[69,70]。

H—K—T—D—S—F—V—G—L—M—NH_2

（**69**）

8.4. 促胃液素

促胃液素（胃泌素，gastrin，GT）是迷走神经多肽能纤维和胃窦部幽门腺内 G 细胞释放的多肽激素，有几种大小不同的分子。一般认为主要的活性激素是十七肽 G-17（18-（5-氧代-L-脯氨酸）-18-34-促胃液素［60748-06-3］（**70**））。促胃液素刺激胃酸和胃蛋白酶分泌，促进泌酸粘膜生长，并有微弱的刺激胰酶分泌和胆囊收缩的作用。在狗中枢神经系统的有关核团内注射 GT 可促进胃运动[70]。

pE—G—P—W—L—E—E—E—E—
—E—A—Y—G—W—M—D—F—NH_2

（**70**）

人工合成的五肽胃泌素［5534-95-2］（**71**），已具有充分的促进酸分泌的功能。

β-A—W—M—D—F—NH_2

（**71**）

8.5. 促胃液素释放肽

1979 年 Mc Donald 等[71]发现哺乳动物存在韩蛙皮素（bombesin）［31362-50-2］样肽。他们从狗胃分离到的这个二十七肽，具有很强的刺激促胃液素分泌的作用，因而命名为促胃液素释放肽（gastrin-releasing peptide，GRP）（**72**）。它与自狗小肠及脊髓分得的 GRP18-27（或 GRP 10，又称神经介素 C）［81608-30-2］、自猪脊髓分得的神经介素 B［87096-84-2］同属于韩蛙皮素族。

猪 GRP［74815-57-9］的结构为：

A—P—V—S—V—G—G—G—T—V—L—A—K—M—Y—
—P—R—G—N—H—W—A—V—G—H—L—M—NH_2
└————神经介素 C，GRP10————┘

（**72**）

神经介素 C 或 GRP 类肽起着细胞增殖因子的作用[72]。神经介素 B 在垂体内浓度极高，能抑制 TSH 的基础分泌及 TRH 刺激引起的 TSH 分泌[73]。这表明它们不是单纯地作为神经递质及调质而起作用。

8.6. 促胰液素

1902 年 Bayliss 等发现小肠上部粘膜的酸提取物存在着胰外分泌刺激因子，以后即称其为促胰液素（肠促胰液肽，胰泌素，secretin）［1392-25-5］（**73**）。人促胰液素的结构于 1985 年由 Carlquist 等确定，为二十七肽，结构与胰高血糖素、血管活性肠肽（VIP）、组异亮肽（PHI）等类似，形成一族。

H—S—D—G—T—F—T—S—G—L—S—R—L—R—
—D—S—A—R—L—Q—R—L—L—Q—G—L—V—NH_2

（**73**）

它由十二指肠及空肠的 S 细胞产生。口服葡萄糖、乙醇等后，其血中浓度即见上升。十二指肠酸化也可使其升高。它主要作用于胰及消化管，促进胰分泌水分及碳酸氢盐，弛缓胃幽门括约肌，抑制胃酸及促胃液素分泌。其制剂已应用于胃部肿瘤及胰腺分泌功能的诊断，目前也用于治疗消化性溃疡特别是十二指肠溃疡。

现已发现有其脑内受体[74]，与 VIP 等有关的肽一样，正考虑其作为神经递质而起作用的可能性。

8.7. 血管活性肠多肽

血管活性肠多肽（VIP（vasoactive intestinal polypeptide，vasoactive intestinal peptide））［40077-57-4］（**74**）是二十八肽，结构、功能与促胰液素及高血糖素极为类似，可归为一族[75]。它最初于 1970 年从猪小肠中分得[76]。人、猪、牛、大鼠的 VIP 结构相同，而豚鼠及鸡则有 4 个氨基酸不同。它可被血管舒缓素选择性裂解[77]。

H—S—D—A—V—F—T—D—N—Y—T—R—L—R—K—
—Q—M—A—V—K—K—Y—L—N—S—I—L—N—NH_2

（**74**）

8.7.1. 合　成

VIP 已用溶液法合成[77]。

8.7.2. 药　理

VIP 的主要作用是血管扩张作用，它能扩张外周血管、内脏血管、冠状动脉及肺动脉。对消化道平滑肌和气管平滑肌均有弛缓作用。对胰腺分泌胰岛素、高血糖素及生长抑素具有促进作用，也促进甲状腺及肾上腺皮质分泌激素。对垂体激素，特别是催乳激素的分泌有促进作用[78]。对外周淋巴细胞及成淋巴细胞的功能也有影响，能抑制免疫反应[79]。

免疫组织化学方法已证明其作为神经递质在中枢神经系统中分布广泛，以大脑皮质中浓度最高，VIP 细胞存在于皮质第 2～4 层。VIP 细胞及末梢也存在于下丘脑、

杏仁核、终纹床核、水管周围灰质，中脑被盖有 VIP 细胞投射至大脑。某些初级传入神经及后根神经节细胞中也含有 VIP。脑内存在 VIP 受体。最近的研究认为 VIP 是快速眼运动（REM）睡眠的诱导物质，它通过脑垂体分泌催乳激素而起作用[80]。支配腺体的胆碱能神经也含有 VIP，受刺激时有 VIP 释放，主要使腺体血管舒张。据认为 VIP 可能通过环 AMP 系统而起作用[76]。

8.8. 组异亮肽

组异亮肽（肽 HI，peptide HI（PHI））(75)，最初由 Tatemoto 等[81]从猪肠分得，是二十七肽，其 N 端为组氨酸，C 端为异亮氨酸。其后发现其广泛分布于神经组织。人 PHI 与猪 PHI 有 2 个氨基酸不同，由于 C 端为甲硫氨酸，也称为 PHM[82]。PHI 与 VIP 由同一前体生成[83]。

H—A—D—G—V—F—T—S—D—F—S—K—L—L—
—G—Q—L—S—A—K—K—Y—L—E—S—L—M—NH_2

(75)

PHI 存在于肠管粘膜固有层、粘膜下层、肌层。PHI 与 VIP 一样能促进胰腺分泌胰岛素及高血糖素，松弛平滑肌，促进胰液及肠液分泌。

PHI 也广泛存在于大脑皮质、海马、下丘脑及脊髓。特别是室傍核以及垂体门静脉血中存在 PHI，表明其与垂体功能有密切关系[84]。脑内 PHI 在突触体中存在量最多，提示其对神经传递及突触功能的调节具有重要作用[85]。脑内 5-羟色胺及 galanin 促进垂体分泌催乳激素的作用机理中，至少有一部分是通过下丘脑释放 PHI。

8.9. 神经肽 Y

神经肽 Y（neuropeptide Y，(NPY)）(猪脑)[83589-17-7] (76) 系 Takemoto 等[86]1982 年自猪脑分离鉴定。NPY 是由肽 YY（PYY）与胰多肽（PP）的共同基因衍生的基因产物，三者均属于胰肽族（这三者均为三十六肽，C 端均有 Arg—Tyr—NH_2；神经降压素也属此族）。其 N 端及 C 端均为 Tyr（Y）。

Y—P—S—K—P—D—N—P—G—E—D—A—P—A—
—E—D—L—A—R—Y—Y—S—A—L—R—H—Y—
—I—N—L—I—T—R—Q—R—Y—NH_2

(76)

NPY 在脑内浓度高，分布范围广，特别在大脑皮质、边缘系统、无名质、下丘脑、脑干下部较多，外周以肾上腺中含量较多，血管周围的交感神经末梢也有分布。它常与儿茶酚胺或其他神经肽一起存在，共同分泌，是神经-内分泌系统的重要调节物质之一。

NPY 是血管收缩性肽，存在于血管周围交感神经的 NPY 与血压调节有关。给予伊洛前列素、异丙肾上腺素、卡托普利、维拉帕米、酚妥拉明后出现的血浆肾素活力上升，使用低于升压剂量的 NPY 可使之明显抑制[87]，且 NPY 在外周能抑制儿茶酚胺、胰岛素、加压素分泌。这是十分有趣的。

脑内脉络丛中分布较多的极后区，其 NPY 受体密度极高，它似能感受外周循环血液中的 NPY 水平而向孤束核发送信息[88]。大鼠下丘脑室傍核、背内侧核、内侧视前区 NPY 较多，它们受弓状核 NPY 细胞支配。这些部位同时存在着来自脑干下部 A1～3 区的去甲肾上腺素能细胞的传出纤维。而腹侧部 NPY 受体较多。通过这些受体，NPY 可影响下丘脑分泌功能[89]。

在早老性痴呆时，NPY 在大脑皮质中含量下降，在无名质中则上升[90]；在抑郁症时在脑脊髓液中含量下降[91]；在亨廷顿氏舞蹈病时在尾状核、豆状核壳、侧座核及小脑齿状核中含量均见上升[92,93]。

8.10. 肽 Y Y

肽 YY（PYY）(猪小肠)[81858-94-8] (77) 是 Tatemoto 等从猪小肠粘膜内分泌细胞提取的肠肽，其名称起源于 N 端及 C 端均为 Tyr（Y）。它是三十六肽。其结构与 NPY、PP 相似。

Y—P—A—K—P—E—A—P—G—E—D—A—S—P—
—E—E—L—S—R—Y—Y—A—S—L—R—H—Y—
—L—N—L—V—T—R—Q—R—Y—NH_2

(77)

PYY 分布局限于肠道。其生物效应是抑制由促胰液素及 CCK 诱导的胰脏外分泌，抑制空肠与结肠的蠕动，使肠道血管收缩。目前认为它是一个神经肽。

8.11. 胰多肽

胰多肽（pancreatic polypeptide，PP）为三十六肽，由胰脏胰岛周围的特殊内分泌细胞分泌。它最初是 70 年代初 Kimmel 等在分离纯化鸟类其他胰腺激素时偶然发现的。以后又从哺乳动物分离纯化了 PP，人的 PP [75976-10-2] 结构如 (78)。

A—P—L—E—P—V—Y—P—G—D—N—A—T—
—P—E—Q—M—A—Q—Y—A—A—D—L—R—
—R—Y—I—N—M—L—T—R—P—R—Y—NH_2

(78)

PP 对胃肠道功能有显著影响。在五肽胃泌素诱导胃酸分泌时，PP 具有抑制作用。PP 抑制胰酶分泌，静脉灌注牛 PP 可导致胆囊、幽门、十二指肠、结肠等肌肉收缩。PP 还能诱导肝脏糖原分解，增加血浆中甘油三酯水平，降低血中甘油及氨基酸水平。它可能是产生饱感的化学信号。

8.12. 神经降压素

神经降压素（neurotensin，NT） [39379-15-2]

(79) 为十三肽。

pE—L—Y—E—N—K—P—R—R—P—Y—I—L

(79)

最初由牛下丘脑分离得到[94]。

8.12.1. 性　质

神经降压素是松散的白色粉末，$[\alpha]_D^{23}$ −65.6°（c=0.5，水）。

8.12.2. 合　成

已用常规方法制备了牛 NT [55508-42-4][95]。

8.12.3. 药　理

NT 广泛分布于胃肠道，但在中枢神经系统中以下丘脑浓度最高，在大脑皮质中甚少，脊髓后角中间神经元中含量较高[96]。据认为它在中枢神经系统中作为神经递质而起作用[97]。其理由如下。

(1) NT 存在于神经末梢突触的颗粒内，可被钾游离，游离过程依赖于钙。

(2) 在突触膜存在时迅速失活。

(3) 直接作用于神经细胞，可引起电生理学应答。

(4) 存在着受体，与受体的结合具有特异性、饱和性和可逆性。精神分裂症患者，脑内 NT 系统出现异常。

静脉内给予 NT，能降低血压，扩张外周血管，增加血管通透性，引起发绀。小脑延髓池内给予 NT 引起骨骼肌弛缓，能增强戊巴比妥的镇静及降低体温的作用。脑室内给予 NT 可降低运动活性。在纹状体内 NT 可增加基础的及 K^+ 诱导的多巴胺释放，而对多巴胺受体则可降低 D_1 及 D_2 亚型激动剂结合部位的亲和性。脑室内给予 NT 可使间脑乙酰胆碱的代谢速率增加，额叶中乙酰胆碱浓度降低。小鼠脑池内注射 NT 2 fmol 可产生镇痛作用，即其镇痛强度约比脑啡肽强 1000 倍[98]。纳洛酮不能阻断其镇痛作用，脊髓鞘内注射 NT 则无镇痛作用，说明其作用起源于脊髓上结构，且与内阿片肽无关。

8.13. 肠动素

肠动素（能动素，motilin，M）（猪）[9072-41-7]

(80) 系 Brown 等[99]自猪小肠分离得到的二十二肽。

F—V—P—I—F—T—Y—G—E—L—Q—R—
—M—Q—E—K—E—R—N—K—G—Q

(80)

肠动素分布于肠嗜铬细胞，较多地集中于十二指肠及上部空肠。对十二指肠平滑肌不通过神经系统而具有直接作用[100]。它刺激胃蠕动，促进胃蛋白酶分泌。

与其他脑肠肽一样，在神经系统也存在着肠动素样免疫活性。在中枢除小脑浦金野氏细胞外，在大脑、垂体、松果体等处也有发现。它可通过神经系统引起平滑肌收缩，提示其存在着神经受体[101]。

8.14. 降钙素

降钙素（calcitonin，thyrocalcitonin，TCA，TCT，CT）[9007-12-9] (81) 是最初在大白鼠甲状腺中发现的具有降血钙作用的多肽激素，是三十二肽[102]。

8.14.1. 性　质

猪降钙素为白色粉末，溶于水及碱性溶液，不溶于丙酮、乙醇、氯仿、乙醚，难溶于无机酸。于 25℃以下可避光保存 2 年，注射液于 2～4℃可保存 7 天。

8.14.2. 制　备

降钙素的工业合成方法有液相法、固相法，以及先用固相法合成片段，再用液相法连接（还原的猪降钙素 [12321-44-7]）这几种方法。合成的人降钙素商品名 Cibacalcin。也可从猪甲状腺、鳗类心脏或心包膜提取猪降钙素及鳗降钙素 [57014-02-5][103]。

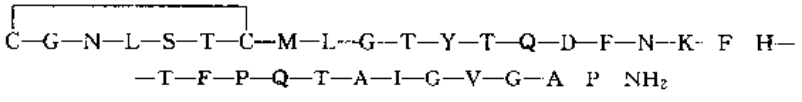
8.14.3. 药　理

CT 由甲状腺的 C 细胞产生和分泌，能抑制骨质吸收，促进肾脏对钙、磷的排泄，降低血清中的钙、磷。它还通过对肝脏的直接作用而影响脂质代谢[104]。

其后在脑等神经组织及脑脊髓液中也发现 CT 样免疫活性，中枢神经系统各部位也存在 CT 的特异性受体。CT 通过中枢神经系统而抑制食欲[105]，抑制胃酸分泌[106]。CT 促进 ACTH 分泌、抑制生长激素分泌，这可能是通过促进下丘脑分泌促肾上腺皮质激素释放激素（CRH）及生长抑素所致[107]。CT 具有镇痛作用，可能系其促进 β-内啡肽水平上升而引起。

8.15. 降钙素基因相关肽

降钙素基因相关肽（calcitonin gene related peptide，CGRP）(82) 与降钙素共有一个基因，它是根据 DNA 的顺序而预测其存在的肽。此后利用对该合成肽的抗体而证明其存在。它是三十七肽。降钙素基因生成 2 个 mRNA，一个 mRNA 为分子量 17500 的降钙素前体蛋白编



(81)

CGRP—I A—C—D—T—A—T—C—V—T—H—R—L—A—G—L—L—S—R—S—G—
CGRP—I —N—
CGRP—I —G—V—V—K—N—N—F—V—P—T—N—V—G—S—K—A—F—NH_2
CGRP—I —M— —S—

(82)

码，另一个则为分子量 16000 的 CGRP 前体蛋白编码[108]。上述 CGRP 称为 CGRP-Ⅰ或 CGRP-α；另外还鉴定了一个生成与降钙素基因无关的 CGRP-Ⅱ或 CGRP-β。CGRP-Ⅰ与Ⅱ仅有 3 个氨基酸不同。两者的生理效应大致相同。

在人的中枢神经系统中，腰部脊髓背侧部及垂体浓度最高，其次为脊髓腹侧部、间脑脑室周围。小脑皮质及大脑皮质也发现有小量[109]。据研究，疼痛刺激经一级感觉神经传入脊髓后角时，与痛觉递质 P 物质（压力刺激）或生长抑素（热刺激）共存的 CGRP，能增强 P 物质或生长抑素自神经末梢释放，从而促进痛觉刺激引起的伤害信息的传递[110]。

除中枢神经系统外，CGRP 对消化、内分泌、循环、呼吸系统均具有作用[111]。

8.16. 心房钠利尿肽

心房钠利尿肽(atrial natriuretic peptide，ANP，atrial natriuretic factor (ANF)，atriopeptin，auriculin cardionatrin)[112] [85637-73-6] 的结构于 1984 年被阐明，在人心房中存在的 hANP 有 3 种，即分子量约分别为 3000，6000 及 13000 的 α-，β-及 γ-hANP。

α—hANP，S—L—R—R—S—S—C—F—G—G—R—M—D—
—R—I—G—A—Q—S—G—L—G—C—N—S—F—R—Y

(83)

α-hANP [89213—87—6] (83) 为 28 个氨基酸组成的单链肽，分子内有 1 个 S—S 键。γ-hANP [98001-86-6] 为 126 个氨基酸组成的高分子蛋白质，是 α-hANP 的前体。β-hANP [95536-02-0] 为 α-hANP 反平行的二聚体，仅在人心房及血液中存在。

ANP 为心房所分泌的肽类激素，具有强力利尿、排钠以及扩张血管、降血压的作用。其主要靶器官为肾脏及血管，但也作用于肾上腺皮质及肾小球旁器，与肾素-血管紧张素-醛固酮系统相拮抗。它与加压素等其他激素系统相协调，参与体液容量的调节及电解质浓度的控制。

ANP 也存在于脑内，作为神经肽参与血压的控制。大白鼠脑室内给予 ANP 可抑制饮水行为及食盐摄取能力。脑室内给予 ANP 还引起加压素及 ACTH 分泌的抑制。

8.17. 脑钠利尿肽

脑钠利尿肽 (brain natriuretic peptide，BNP)[112]是最近才发现的，结构和作用与 ANP 相似，它与 ANP 构成钠利尿肽族。猪 BNP 在脑内存在着 BNP-26、BNP-32 两种分子，而在心脏中则以 γ-BNP 高分子贮存，后者分泌入血中后与 ANP 类似地生成低分子的 BNP-32，BNP-26 进行循环。

BNP 的药理作用谱与 ANP 几无不同。

在整个猪脑中，BNP 的含量约比 ANP 高 12～13 倍，其分布也与 ANP 明显不同，提示脑内 BNP 可能起着与 ANP 不同的特殊作用。而大鼠中枢神经系统中 BNP 几乎不存在，仅局部存在于心脏，它很可能并不作为神经肽而仅作为向血中分泌的循环激素而起作用。

8.18. 血管紧张素Ⅱ

血管紧张素原来是蛋白水解酶肾素在血液中使 α-2 肝球蛋白生成的具有血管收缩活性的十肽血管紧张素Ⅰ (peptitensin) [484-42-4] (84) 的名称，这个十肽可被酶转化成八肽血管紧张素Ⅱ [4474-91-3]，后者有类似的药理特点，但内在活性更高。还存在着活性更强，也可能更易透过生物膜的血管紧张素Ⅲ [13602-53-4]。在脑内存在着血管紧张素这类转化所需的所有底物和酶[7]。

D—R—V—Y—I—H—P—F—H—L
←血管紧张素Ⅰ→
←血管紧张素Ⅱ→
←血管紧张素Ⅲ→

(84)

8.18.1. 性 质

血管紧张素Ⅱ (angiotensin Ⅱ，hypertensin Ⅱ，angiotonin Ⅱ，Ang Ⅱ) (84) 十分稳定。它们可被强酸以及 pH9.5 以上的碱水解。它们溶于 pH5～8 的水溶液及某些有机溶剂。

8.18.2. 合 成

其化学合成方法的综述，见文献 [113]。

8.18.3. 药 理

Ang Ⅱ在整个脑内均可发现，特别在与血压及体液调节有关的丘脑下部、脑干、大脑边缘系统诸核及神经纤维中存在着高浓度[114]。

1961 年 Bickerton 等[115]首次发现中枢给予 Ang Ⅱ可产生升压作用。经大鼠第三脑室给予微量 Ang Ⅱ因刺

激渴中枢而强烈诱导饮水行为[7,116]，大鼠变得喜饮高渗盐水[117]。全身给予 Ang Ⅱ，通过促进醛固酮分泌而抑制钠利尿，脑室内给予则相反，可促进钠利尿[118]，这一作用可能通过钠利尿肽介导[119]。Ang Ⅱ的血中浓度极高时才具有促进加压素分泌的作用[120]。大鼠脑室内直接给予 Ang Ⅱ，立即促进加压素分泌。经外周静脉、脑室或垂体前叶给予 Ang Ⅱ，均可促进垂体分泌 ACTH。给摘除卵巢的大鼠补充雌激素，如脑室内给予 Ang Ⅱ，可使血中 LH 增加。提示中枢性 Ang Ⅱ作用于丘脑下部-垂体-卵巢而调节生殖功能。

8.19. 缓激肽

缓激肽 (bradykinin) [58-82-2] (**85**)，$C_{50}H_{73}N_{15}O_{11}$，分子量 1060.25，又名(血管)舒缓激肽，kallidin Ⅰ，kallidin-9，callidin Ⅰ，BRS 640，BK。

R—P—P—G—F—S—P—F—R

(**85**)

缓激肽的名称起因于该物质引起豚鼠离体回肠缓慢出现收缩。缓激肽由血浆中的前体激肽原生成，此反应由血管舒缓素催化，胰蛋白酶或蛇毒蛋白酶也有催化作用。这一九肽的结构由 Elliot 于 60 年代初阐明，不久被 Boissonnas等所合成[121]。

缓激肽是无定形物。$[\alpha]_D^{25}$ −76.5° (c=1.37，1mol/L HOAc)。溶于冰醋酸、10%三氯醋酸溶液、70%乙醇及热甲醇；较难溶于 90%乙醇或冷甲醇。几不溶于丙酮、氯仿、乙醚、丁酮、石油醚、丁醇、戊醇及乙酸乙酯。

缓激肽能引起多数平滑肌收缩，但引起小动脉及静脉舒张，它能增加毛细血管的通透性，并刺激某些神经结构(植物神经节及感觉神经末梢)。它是很强的致痛物质。

9. 内阿片肽

9.1. 内啡肽 (endorphin，EP，END)

Bradbury 等人从垂体中分得三十一肽 β-内啡肽 (β-lipotropin C-fragment，β-lipotropin (61-91) [61214-51-5] (**86**)，其氨基酸顺序与 β-促脂解激素 (61-91) [β-LPH (61-91)] 相同。

Y—G—G—F—M—T—S—E—K—S—Q—T—F—L—V—T—
—L—F—K—N—A—I—I—K—N—A—Y—K—K—G—E

(**86**)

9.1.1. 性　质

β-内啡肽为白色粉末，$[\alpha]_D^{24}$ −76.6° (c=0.3，0.5mol/L HCl)。

9.1.2. 合　成

有几个研究组采用溶液法[122]及固相法[123]已合成了 β-内啡肽。

β-内啡肽可从 β-LPH 经酶解生成。垂体中的溶酶体组织蛋白酶 D 可将 β-LPH 或 β-内啡肽裂解形成 γ-内啡肽 [即 β-内啡肽 (1-17)] [61512-77-4]。垂体中可提取到 α-、β-及 γ-内啡肽。α-内啡肽 [59004-96-5] 即 β-内啡肽 (1-16)。据称 α-与 γ-内啡肽对动物行为的效应刚巧相反。β-LPH 又从更大的前体前阿黑皮原 (pre-POMC) 转化而来。

9.1.3. 药　理

β-内啡肽分布于垂体前叶及中叶，下丘脑的神经细胞、胰、胃肠道、肠肌神经丛神经元、胎盘及羊水等[124]。

内啡肽具有较强的吗啡样活性与镇痛作用，故取该名。按分子比计算，其效价数 10 倍于吗啡，持续时间比脑啡肽长。镇痛作用可为纳洛酮逆转。β-内啡肽可与 μ 受体 (其中的 μ_1 亚型与镇痛有关，μ_2 亚型则引起呼吸抑制及心血管变化)、δ 受体及 ε 受体结合，均引起镇痛[125]。

于大脑皮质边缘系统 (杏仁核及海马) 注射 ng 量 β-内啡肽即可引起癫痫性脑电波及僵直反应。

在应激情况下，ACTH 与 β-内啡肽的脑内及血中浓度同时升高，提示 ACTH 与内啡肽存在着相互联系。

β-内啡肽降解生成的 γ-内啡肽经酶解除去其 N 端的 Tyr 后 (des-Tyr^1-γ-内啡肽，即 β-LPH (62～77)) 无镇痛活性而显示强烈的行为效应，具有抗精神分裂症作用。它可抑制条件反射的获得或加速已建立的条件反射的消失[126,127]。

β-内啡肽注入侧脑室内可促进摄食行为[128]。

β-内啡肽还能刺激生长激素、催乳激素的分泌，抑制加压素的分泌[129]。

雄性及雌性大鼠给予 β-内啡肽，对性行为有抑制作用。

9.2. 脑啡肽

1975 年 Hughes 等从猪脑中分得两个五肽：甲硫氨酸脑啡肽 (Met^5-enkephalin，ME) [58569-55-4] (**87**) 及亮氨酸脑啡肽 (Leu^5-enkephalin，LE) [58822-25-6] (**88**)。在整个脑内前者比后者多 4～6 倍。对其生物合成途径的研究表明两种脑啡肽确存在于同一前体即前脑啡肽原 A 分子之中。

Y—G—G—F—M

(**87**)

Y—G—G—F—L

(**88**)

9.2.1. 性 质

ME 从甲醇中以针状结晶析出，熔点 196～198℃，$[\alpha]_{589}^{22}$ −21.9°（c=1，DMF），+14.1°（c=1，1mol/L HCl）。LE 从甲醇中以白色结晶性固体析出，熔点 206℃，$[\alpha]_{589}^{22}$ −23.4°（c=1，DMF），+18.3°（c=1，1mol/L HCl）。

9.2.2. 合 成

以(3+2)片段偶合方式可用常规溶液法合成两种脑啡肽[130]。

9.2.3. 药 理

脑啡肽分布于神经末梢。猴脑中最高浓度位于尾状核头、苍白球、尾状核体、前下丘脑。其次为杏仁核、后下丘脑、尾状核尾、水管周围灰质、大缝核、第四脑室底部。在肠中也有脑啡肽分布。其他如植物神经系统、神经节、肾、肺及肾上腺髓质等也均发现脑啡肽类活性物质。

脑啡肽是 μ-及 δ-受体的激动剂。脑室内注射脑啡肽有镇痛作用。纳洛酮对脑啡肽的作用也能拮抗。因其代谢降解迅速，作用时间短。其作用可能系在延髓巨细胞旁网状核-巨细胞网状核（NRPG-NRGC）等部位激活通向脊髓的下行抑制系统（递质为去甲肾上腺素及5-羟色胺），在脊髓后角间接阻断痛觉信息传递。含有脑啡肽的脊髓中间神经元末梢分泌的脑啡肽，也作用于初级感觉神经元末梢的脑啡肽受体，抑制该感觉神经元末梢释放痛觉神经递质（如P物质）（见镇痛、退热、消炎剂）。

脑啡肽对豚鼠回肠及小鼠输精管具有抗平滑肌收缩的效应。

在边缘系统中脑啡肽神经束与其受体共同调控情绪行为的中枢（产生欣快感）。

将脑啡肽衍生物注入侧脑室，能促进摄食行为，故认为 μ-及 δ-受体也与摄食行为有关。

将脑啡肽与 β-内啡肽给予雄性及雌性大鼠，对性行为均有抑制作用（来自前脑啡肽原B的 κ-激动剂 leumorphin 则具促进作用）。

脑啡肽能增强催乳激素、生长激素的释放，抑制加压素、TSH、LH的分泌，阻止排卵。

9.3. 强啡肽[131]

强啡肽（dynorphin，Dyn）为 Goldstein 自猪垂体分得的阿片样肽。强啡肽A [80448-90-4]（**89**）为十七肽，其N端五肽顺序为亮氨酸脑啡肽。其前体为前脑啡肽B。

Y—G—G—F—L—R—R—I—R—P—K—L—K—W—D—N—Q

（**89**）

强啡肽分布于脑区、下丘脑、垂体后叶、肠道等组织。分泌强啡肽的神经元与分泌脑啡肽的神经元甚易区别。

它激活阿片受体，可能是这些受体的内原性配基[132]。强啡肽A的镇痛活性比亮氨酸脑啡肽强700倍，比 β-内啡肽强50倍。将它注射于大白鼠脑室可引起僵直性昏厥。强啡肽A能与 κ 受体选择性地结合，通过激活 κ 受体而选择性抑制大白鼠纹状体的多巴胺释放。雌性大鼠性周期中下丘脑及垂体前叶的强啡肽样免疫活性有变化，而以发情前期活性最高。

9.4. 新内啡肽

β-新内啡肽（neo-endorphin，N-ED）[77739-21-0]（**90**）为 Kangawa 等自垂体分得的九肽，其N端也包含亮氨酸脑啡肽的顺序。结构与强啡肽及脑啡肽-25（肽E）相似。实际上新内啡肽与强啡肽共存于同一前体分子（前脑啡肽B）。

Y—G—G—F—L—R—K—Y—P

（**90**）

免疫组织化学技术证明新内啡肽与强啡肽分布于相同的脑区，它与 δ、κ 受体相结合。

9.5. 京都肽

京都肽（kyotorphin）[70904-56-2] 是1979年从牛脑分离鉴定的内原性镇痛二肽（Y—R），其生物合成途径据认为有两条，一是从前体蛋白加工而得，二是由京都肽合成酶从酪氨酸及精氨酸合成[133]。

其镇痛机理是在脑内使甲硫氨酸脑啡肽游离[134]。它在中脑及脑干下部具有较高浓度，主要存在于神经末梢（突触体），那里存在着京都肽合成酶及前体蛋白质。神经兴奋时它可自末梢释出。它刺激其固有的受体，通过活化GTP结合蛋白 Gil，抑制腺苷酸环化酶，激活磷脂酶C，而使甲硫氨酸脑啡肽游离。也存在着迅速分解京都肽的与膜结合的氨肽酶。故认为京都肽是神经调节物质[135]，是生理性疼痛控制物质。

10. 神经生长因子

神经生长因子（nerve growth factor，NGF）[9061-61-4] 是由118个氨基酸组成的蛋白质，含有3个S—S键。在高浓度时聚合成二聚体，分子量26500；在生理浓度时则为单体。它与胰岛素分子有21%的顺序相同。

NGF分布颇广，1948年首先从小白鼠肿瘤中发现，后在小白鼠下颌下腺、蛇毒液、神经胶质瘤及小鸡成纤维组织中分离得到。

NGF 作用于感觉神经节细胞、交感神经节细胞，而使这些细胞分化、生长，维持功能。除神经节外，NGF 也能与脑组织的受体结合，由此推测它可能有更广泛的功能。在脑内它由新皮质、海马等合成、分泌，而被大细胞性胆碱能神经细胞的神经末梢摄入，经轴索转运到细胞体。早老性痴呆症患者，脑内大细胞性胆碱能神经细胞发生明显障碍，故根据其与 NGF 的关系，可考虑将 NGF 用作治疗药物[136]。

11. δ-睡眠诱导肽

δ-睡眠诱导肽（δ-sleep-inducing peptide，δ-sleep peptide，δ-slcep factor，DSIP）[69431-45-4] 是九肽，于 1977 年被分离、鉴定和合成[137]。Graf 等[138]已有综述。

δ-睡眠诱导肽(兔)[62568-57-4](**91**)，$C_{35}H_{48}N_{10}O_{15}$，分子量 848.84。丘脑受电刺激时即向血中释放 DSIP。在大鼠大脑皮质、海马、丘脑中存在较多。

W—A—G—G—D—A—S- G--E

(**91**)

它能诱导兔的慢波(δ)睡眠，如注入侧脑室，7nmol/kg 即有效。如动物种类及剂量不同时，DSIP 也能促进快速眼运动（REM）睡眠。DSIP 有效剂量范围很狭，剂量-反应曲线呈钟形。其 7 位氨基酸磷酸化形成的 P-DSIP 强度达 DSIP 本身的 5～300 倍，据认为是人体内的内原性活性物质。DSIP 具有长效。大鼠腹腔内注射后，可使 1～2 日内的夜间行动明显减少。除睡眠外，DSIP 还具有调整机体高级功能的作用，此作用称为程序效应[139]。

DSIP 具有支配体温调节的作用。它可能是生长激素释放因子，脑室中注射后数小时可使血中生长激素明显增加，且通过多巴胺抑制生长抑素的分泌。DSIP 能促进肾上腺皮质激素分泌。

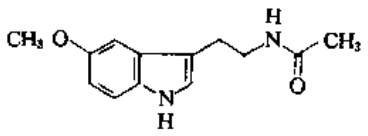
DSIP 还具有强镇痛作用。小鼠注射于侧脑室内或小脑延髓池，其镇痛效力与吗啡相当，此作用可被纳洛酮抑制。据认为它依赖于外液中的钙而使甲硫氨酸脑啡肽游离（有效浓度为 10pmol/L）。大鼠于巨细胞旁网状核（NRPG）注射微量（ED_{50}=0.053pmol），即可通过激活下行至脊髓的去甲肾上腺素能系统而出现镇痛作用[140]。

DSIP 在瑞士及荷兰正在进行临床试验，据认为根据程序效应按时给药对失眠及精神紧张疗效良好。前苏联可能为对付酒精中毒已大量生产。

12. 褪黑激素

褪黑激素（melatonin，MEL）[73-31-4]（**92**），$C_{13}H_{16}N_2O_2$，分子量 232.28。*N*-[2-(5-甲氧基-1*H*-吲哚-3-基）乙基]乙酰胺（*N*-[2-(5-methoxy-1*H*-indol-3-yl) ethyl] acetamide）。又名抗黑变激素。

褪黑激素系 Lerner 等于 1958 年自牛松果体分得，它能使两栖动物的黑素细胞退色。松果体之外的组织也可产生。熔点 115～118℃。从苯中重结晶得淡黄色叶状结晶。在 223、278nm 处有紫外吸收峰。



(**92**)

在松果体中它由色氨酸经 5-羟基色氨酸(5HTP)、5-羟色胺、*N*-乙酰-5-羟基色胺合成。

对两栖类动物它能逆转促黑素细胞激素（MSH）的作用，使皮肤颜色变淡。它与某些冷血动物的体温调节有关，会影响麻雀的活动节律。它作用于下丘脑，提高促性腺激素反馈系统的敏感性，对生殖腺的机能与发育显示抑制作用，起着使动物生殖机能与环境的光周期相协调的作用。

它可能是生理性睡眠的调节物，有很强的催眠作用，可能通过下丘脑视前区而起作用[141,142]。

参考文献

[1] Loewi, O., *Arch. Ges. Physiol.*, **189**, 239 (1921).

[2] Dale, H. H., *J. Mt. Sinai Hosp.*, **4**, 401～429 (1938).

[3] Von Euler, U. S., *Acta Physiol. Scand.*, **12**, 73～97 (1946).

[4] Barchas, J. D. et al., *Science*, **200**, 964～973 (1978).

[5] 斎藤史郎等，日本臨床，**48** (5)，922～931 (1990).

[6] Loewe, H., *Arzneim. Forsch.*, **4**, 583 (1954).

[7] Coope, J. R., Bloom, F. E., Roth, R. H., "The Biochemical Basis of Neuropharmacology", 3rd ed., Oxford University Press, New York, 1978.

[8] A.G. 吉尔曼、L.S. 戈特曼、A. 吉尔曼著，谭世杰主译，《治疗学的药理基础》，133～140 页，人民卫生出版社，北京，1987 年。

[9] Horn, A. S., Korf, J., Westerink, B. H. C. (eds), "The Neurobiology of Dopamine", Academic Press, London, 1979.

[10] Swan, G. A. et al., *J. Chem. Soc.*, 381 (1954).

[11] Nieuwenhys, R. (ed.), "Chemoarchitecture of the Brain", pp. 7～48, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

[12] Speeter, M. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6209 (1954).

[13] Koessler, K. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1716 (1918).

[14] Asscher, M., *Recl. Trav. Chim.*, **68**, 960 (1949).

[15] Fourneau, F. et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **15**, 544 (1914).

[16] Huffman, C. W. et al., *Chem. Rev.*, **63**, 625 (1963).
[17] JP 33—267 (1958), Iwanaga, R. et al. (Ajinomoto Co.).
[18] Fagg, G. E. et al., *Neuroscience*, **9**, 701～719 (1983).
[19] Cope, A. C. (ed.), "Organic Syntheses", vol. 30, pp. 7～10, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1950.
[20] Blatt, A. H. (ed.), "Organic Syntheses", Coll. vol. I, p. 25, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1943.
[21] Bowery, N. G. et al., "Proc. IUPHAR Cong.", vol. 3, p. 159, MacMillan, London, 1984.
[22] Enna, S. J., in Clarke, F. H. (ed.), "Ann. Rep. Med. Chem.", vol. 14, pp. 41～50, Academic Press, New York, 1979.
[23] Gilman, H. (ed.), "Organic Syntheses, Coll." vol. I, p. 300, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956.
[24] Burnstock, G., *Pharmacol. Rev.*, **24**, 509～581 (1972).
[25] Davoll, J. et al., *J. Chem. Soc.*, 967 (1948).
[26] Baer, H. P., Drummond, G. I. (eds), "Physiological and Regulatory Functions of Adenosine and Adenine Nucleotides", Raren Press, New York, 1979.
[27] Daly, J. W., *J. Med. Chem.* **25**, 197～207 (1982).
[28] Karim, S. M. M. (ed.), "Prostaglandins: Chemical and Biochemical Aspects", University Press, Baltimore, 1976.
[29] Corey, E. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5675 (1969).
[30] Buckler, R. T., Garling, D. L., in Wolff, M. E. (ed.), "Burgers Medicinal Chemistry", 4th ed., part Ⅱ, pp. 1133～1199, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
[31] 李恩主编,《前列腺素和现代医学》,人民卫生出版社,北京,1985年。
[32] Swansou, L. W. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **512**, 12～23 (1987).
[33] 芝崎保ら, ホルモンと臨床, **36**, 217～221 (1988).
[34] Flouret, G., *J. Med. Chem.*, **13**, 843 (1970).
[35] Chang, J. K. et al., *J. Med. Chem.*, **14**, 481 (1971).
[36] 佐野豊, ホルモンと臨床, **36**, 201～206 (1988).
[37] Snyder, S. H. et al., *Ann. Rev. Biochem.*, **48**, 755 (1979).
[38] *Clinical Neuroscience*, **12**, 1348～1351 (1987).
[39] Tsuruo, Y. et al., *Cell Tissue Res.*, **253**, 347～356 (1988).
[40] Guillemin, R. et al., *Science*, **218**, 585 (1982).
[41] 徳善雅枝ら, 生体の科学, **37**, 218～221 (1986).
[42] MacLean, D. B. et al., *Clin. Endocrinol. Metab.*, **2**, 835～868 (1988).
[43] Monahan, M. et al., *C. R. Acad. Sci.*, **273**, 205 (1971).
[44] 同[42]。
[45] Jan, Y. N. et al., *Trends Neurosci.*, **6**, 317～320 (1983).
[46] Vale, W. et al., *C. R. Acad Sci.*, **275**, 2913～2916 (1972).
[47] Lauber, M. et al., *Endocrinology*, **83**, 783～790 (1968).
[48] Fujii, N. et al., *Chem. Pharm. Bull., Tokyo*, **23**, 1596～1603 (1975).
[49] Felix, A. M. et al., *Int. Peptide Protein Res.*, **11**, 329 (1978).
[50] Sarantakis, D. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **54**, 234 (1973).
[51] Immer, H. U. et al., *Helv. Chim. Acta*, **57**, 730 (1974).
[52] Veber, D. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2367 (1976).
[53] 同[37]。
[54] Danguir, J., in Inoué, S., Schneider-Helmert, D. (eds), "Sleep Peptides —— Basic and Clinical Approaches", pp. 27～52, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1988.
[55] Satoh, M. et al., in Takagi, H. et al. (eds), "Biowarning System in the Brain", pp. 165～167, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1988.
[56] Meienhofer, J., in Wolff, M. E. (ed.), "Burgers Medicinal Chemistry", 4th ed., part 1, pp. 769～774, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
[57] *Drugs of Today*, **25** (7), 449 (1989).
[58] Koyama, K. et al., *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, **24**, 2558 (1976).
[59] 国家医药管理局医药工业情报中心站、国际医药服务公司编,《世界药物指南》,147～148页,上海医科大学出版社,上海,1990年。
[60] de Bold, C. R. et al., *J. Clin. Invest.*, **73**, 533～538 (1984).
[61] de Wied, D., *Prog. Brain Res.*, **60**, 155～167 (1983).
[62] Samson, W. K. et al., *Endocrinology*, **119**, 554～560 (1986).
[63] Hahne, W. F. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **78**, 6304～6308 (1981).
[64] Chang, M. M. et al., *Nature New Biol.*, **232**, 86～87 (1971).
[65] Nawa, H. et al., *Nature*, **306**, 32～36 (1983).
[66] Tregear, G. W. et al., *Nature New Biol.*, **232**, 87 (1971).
[67] Pernow, B., *Pharmacol. Rev.*, **35**, 85～141 (1983).

[68] Otsuka, M. et al., *Trends Neurosci.*, **6**, 317～320 (1985).
[69] Kimura, S. et al., *Proc. Jpn. Acad.*, **59**, 101～104 (1983).
[70] Kangawa, K. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **114**, 533～540 (1983); 周吕等, 生理学报, **40**, 577 (1988).
[71] Mc Donald, T. J. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **90**, 227～233 (1979).
[72] Cuttitta, F. et al., *Nature*, **361**, 823～826 (1985).
[73] Tajima, K. et al., *Biomed. Res.*, **10**, 443 ～ 446 (1989).
[74] Chneiweiss, H. et al., *J. Neurochem.*, **47**, 608～613 (1986).
[75] Said, S. J., in Bloom, S. R. (ed.), "Gut Hormones", pp. 379～384, Churchill Livingstone, New York, 1981.
[76] Snyder, S. H. et al., *Ann. Rev. Biochem.*, **48**, 756 (1979).
[77] Bodanszky, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4973 (1974).
[78] 加藤譲, 日内会誌, **78**, 1692 (1988).
[79] O' Porisio, M. S. et al., *J. Immunol.*, **134**, 4078 (1985).
[80] Obal, F. Jr. et al., *Brain Res.*, **490**, 292 ～ 300 (1989).
[81] Takemoto, K. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **78**, 6603 (1981).
[82] Itoh, N. et al., *Nature*, **304**, 547 (1983).
[83] Nishizawa, M. et al., *FEBS Lett.*, **183**, 55 (1985).
[84] Shimatsu, A. et al., *Neurosci. Lett.*, **43**, 259 (1983).
[85] Inoue, T. et al., *Neurosci. Lett.*, **57**, 165 (1985).
[86] Takemoto, K. et al., *Nature*, **296**, 659 (1982); *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **79**, 5485 (1982).
[87] Aubert, J. F. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **244**, 109 (1988); *Eur. J. Clin. Invest.*, **17** (2-2), A55 (1987).
[88] Nakamura, K., *Progress in Hypertension*, **1**, 261 (1988).
[89] Takahashi, K. et al., *Peptides*, **9**, 433 (1989).
[90] Atack, J. R. et al., *Arch. Neurol.*, **45**, 269 (1988).
[91] Widerlov, E. et al., *J. Psych. Res.*, **22**, 69 (1988).
[92] Beal, M. F., *Ann. Neurol.*, **23**, 562 (1988).
[93] Beal, M. F. et al., *Brain Res.*, **454**, 393 (1988).
[94] Carraway, R. et al., *J. Biol. Chem.*, **248**, 6854～6861 (1973).
[95] Kitagawa, K. et al., *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, **24**, 2692 (1976).
[96] Emson, P. C. et al., *J. Neurochem.*, **38**, 992～999 (1982).
[97] 鬼頭昭三ら, 日本臨床, **47** (増刊), 271～275 (1989).
[98] Clineschmid, B. V. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **46**, 395 (1977).
[99] Brown, J. C. et al., *Gastroenterology*, **62**, 401～404 (1972).
[100] Nilsver, G. et al., *Nature*, **295**, 597～598 (1982).
[101] Fox, J. E. C. et al., *Life Sci.*, **34**, 1001～1006 (1984).
[102] Hirsch, P. F. et al., *Endocrinology*, **73**, 244～252 (1953).
[103] 李良铸、由水金、卢盛华编,《生化制药学》, 97～98 页, 中国医药科技出版社, 北京, 1991 年。
[104] Nishizawa, Y. et al., *J. Clin. Invest.*, **82**, 1165～1172 (1988).
[105] Freed, W. J. et al., *Science*, **206**, 850 ～ 852 (1979).
[106] Morley, J. E. et al., *Science*, **214**, 671 ～ 673 (1983).
[107] River, C. et al., *Endocrinology*, **114**, 2409～2411 (1984).
[108] Rosenfeld, M. G. et al., *Nature*, **304**, 129～134 (1983).
[109] Tschopp, F. A. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **82**, 248～252 (1985).
[110] Satoh, M. et al., in Takagi, H. et al. (eds), "Biowarning System in the Brain", pp. 165～177, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1988.
[111] Goodman, E. C. et al., *Life Sciences*, **38**, 2169～2178 (1986).
[112] 松尾寿之ら, 日本臨床, **48**, 1016～1022 (1990).
[113] Bodanszky, M., Ondetti, M. A. (eds), "Peptide Synthesis", pp. 215～223, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
[114] Lind, R. W. et al., *Neuroendocrinology*, **40**, 2 (1985).
[115] Bickerton, R. K. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **106**, 834 (1961).
[116] Lipton, M. A., "Psychopharmacology —— A Generation of Progress", Raven Press, New York, 1978.
[117] Fluharty, S. J. et al., *Behav. Neurosci.*, **97**, 746 (1983).
[118] Brooks, V. L. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **169**, 532 (1982).
[119] Buckalew, V. M. Jr. et al., *Ann. Rev. Physiol.*, **46**, 343 (1984).
[120] Reid, I. A. et al., *Ann. J. Physiol.*, **243**, R82 (1982).
[121] Boissonnas, R. A. et al., *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1349 (1960).

[122] Kubota, M. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 2139 (1978).
[123] Li, C. H. et al., *J. Med. Chem.*, **20**, 325 (1977).
[124] Casta, E., Traburchi, E. M., "The Endorphins Advances in Biochemical Psychopharmacology", vol. 18, Raven Press, New York, 1978.
[125] Pasternak, G. M., *JAMA*, **259**, 1362 ~ 1367 (1988).
[126] De Wied, D. et al., *Lancet*, **1**, 1046 (1978).
[127] Burba, J. P. H. et al., *Nature*, **283**, 96 (1980).
[128] Imura, H. et al., *Neuroendocrinology*, **44**, 142~148 (1986).
[129] 加藤譲,"オピオイドペプチド"(井村裕夫編), pp. 213~227, 中外医学社, 東京, 1985.
[130] Bowe, J. D. et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* I, 2488 (1976).
[131] Goldstein, A., "Biology and Chemistry of the Dynorphin Peptides", pp. 95~146, Academic Press, London, 1987.
[132] Tachibana, S. et al., *Nature*, **295**, 339 (1982).
[133] 植田弘師ら, 日本臨床, **47** (増刊号), 292~300 (1989).
[134] Takagi, H. et al., *Nature*, **282**, 410~412 (1979).
[135] Takagi, H. et al., in Takagi, H. et al. (eds), "Biowarning System in the Brain", pp. 139~153, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1988.
[136] Shelton, D. L. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **83**, 2714 (1986).
[137] Schoenenberger, G. A. et al., *Pflügers Arch.*, **369**, 99~109 (1977).
[138] Graf, M. V. et al., *Peptides*, **7**, 1165 ~ 1187 (1986).
[139] Inoué, S., Schneider-Helmert, D. et al. (eds), "Sleep Peptides—Basic and Clinical Approaches", Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1988.
[140] Nakamura, A. et al., *Brain Res.*, **489**, 165~168 (1989).
[141] Miles, A. et al., *CRC Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.*, **25**, 231~253 (1987).
[142] Miles, A. et al., *Biol. Psychiat.*, **23**, 405 ~ 425 (1988).

shenshangxian pizhi jisu

肾上腺皮质激素 Adrenal-Cortical Hormones

见激素。

shenshangxiansu ji qujiashenshangxiansu

肾上腺素及去甲肾上腺素 Epinephrine and Norepinephrine

邢梦龙 国家医药管理局上海医药工业研究院

1. **历史沿革** …… 259
2. **肾上腺髓质及其主要激素** …… 259
2.1. 肾上腺素及去甲肾上腺素的生理作用 …… 259
2.2. 肾上腺素类激素的生物合成及代谢 …… 260
2.3. 肾上腺激素的分离及合成 …… 262
2.4. 肾上腺激素类的物化性质及分析方法 …… 262
3. **肾上腺素类化合物** …… 263
3.1. 肾上腺素及去甲肾上腺素的结构 …… 263
3.2. 儿茶酚胺类化合物结构与功能的关系 …… 264
4. **肾上腺素受体** …… 264
4.1. α-肾上腺素受体 …… 264
4.2. β-肾上腺素受体 …… 265
5. **治疗用途及商品** …… 265
5.1. 肾上腺素 …… 265
5.2. 去甲肾上腺素 …… 266
5.3. 多巴胺 …… 266
5.4. 左旋多巴 …… 266
5.5. 异丙基去甲肾上腺素 …… 266
参考文献 …… 266

1. 历史沿革

肾上腺素 [51-43-4] (epinephrine) 及去甲肾上腺素 [51-41-2] (levarterenol, norepinephine) 是肾上腺髓质分泌的主要激素，也是第一个被阐明的激素。早在1895年 Oliver 及 Schäfer 已报告肾上腺的提取物有增加血压及改变平滑肌的收缩作用，1901年 Takamine 从牛肾上腺提取物中分离得到肾上腺素及微量去甲肾上腺素，1904年 Stolz 合成了肾上腺素。二者都属于儿茶酚胺类激素，这类激素的重要功能是在外周交感神经系统及中枢神经系统起神经递质作用。之后由于去甲肾上腺素及多巴胺 [51-61-6] 在神经递质中的作用，集中研究了儿茶酚胺的生理、药理作用，发现很多重要的生理功能，包括血压、心跳以及一些内、外分泌状况，都会由于儿茶酚胺作用而发生变化，由于肾上腺素能刺激交感神经的作用，因此肾上腺素及其衍生物又名为拟交感神经类药物。

自发现肾上腺素后很多年，一直认为交感神经受刺激产生的各种作用是由于从神经中释放出肾上腺素或是释放其有关化合物，但在1948年，Von Euler[1]报告了从神经中提取的物质为去甲肾上腺素，1957年 Brow 及 Gillespie[2]阐明了当脾神经受到刺激时，释放出来的是去甲肾上腺素。

1948年，R. P. Ahlquist[3]根据肾上腺素药物在不同组织中引起的效应不同，分别为刺激反应及抑制反应的事实，首先提出有两种肾上腺素受体的存在，它中介反应的形式，有促进作用的一类，称之为 α-肾上腺素受体 (α-adrenergic receptor, α-AR)，有抑制作用的一类，称之为 β-肾上腺素受体。

2. 肾上腺髓质及其主要激素

肾上腺髓质主要为嗜铬细胞组织，有两个主要类型：一种染色较深，主要生成去甲肾上腺素；大多数细胞 (约80%) 染色较浅，主要生成肾上腺素。

2.1. 肾上腺素及去甲肾上腺素的生理作用

在副肾髓质嗜铬细胞中，肾上腺素及去甲肾上腺素存在于小囊中，在神经受到刺激时，可使副肾髓质分泌拟交感神经胺进入血液中，作用于体内受体部位。在生理浓度情况下，肾上腺素及去甲肾上腺素不能通过血脑屏障。儿茶酚胺位于神经末梢，在电脉冲沿神经到达末端作用下予以释放。尽管儿茶酚胺从副肾髓质及神经末梢的释放调节机制不同，但其最后一步都是到细胞外。储存儿茶酚胺类小囊与细胞外膜融合，细胞膜张开，使小囊内物质释放至细胞外空间。

肾上腺素的第一个作用是能明显升高血压，但除了在异常情况下，如血压过低及有分泌儿茶酚胺肿瘤的存

在，其作用时间很短，而在循环系统中的肾上腺素，没有明显调节血压的作用。这种升高血压的特殊反应与给药方法及药物剂量有关，低剂量甚至可使血压下降。肾上腺素能使外周动脉及静脉收缩，但在骨骼肌中却对血管有舒张作用，因此舒张压下降。这两种反应阈不同，收缩作用需要较高的浓度。肾上腺素能促进骨骼肌的收缩，能改变各种外分泌及内分泌的作用，如能增加人手掌及脚心的汗腺分泌，增加或减少胰岛素的分泌，比较常见的是胰岛素分泌的减少。肾上腺素对体内代谢作用的影响也非常明显，能促进氧的消耗，使糖解增加因而使血糖上升，这反映了糖元磷酸化酶的活化作用。同时糖元合成酶受到抑制。

去甲肾上腺素从去甲肾上腺神经末梢释放的速度，受中枢神经系统以及局部反馈机制所控制，例如血压活化了对压力敏感的受体，将信号送至脑中血管舒缩中心，之后，血管舒缩中心将信号送至血管收缩或血管舒张神经，经由外周使去甲肾上腺神经释放增加或减少而改变其活化情况。去甲肾上腺素局部释放的水平由突触前神经末梢受体部位所控制，当这些突触前受体为去甲肾上腺素所活化时，减少了神经末梢去甲肾上腺素的释放，而当突触缺口处的去甲肾上腺素水平较低时，缺少了抑制突触前受体的活性，使去甲肾上腺素释放增加，这即是突触前受体系统在神经受到刺激使去甲肾上腺素增加或减少后，恢复至原来基础水平，这种神经元输出对突触前受体的控制作用，已有综述[4,13]。

去甲肾上腺素在突触后效应器部位水平的控制，是突触前神经元末梢对去甲肾上腺素的重新摄取，神经元膜摄取是一个活化的转运过程。在神经元中，在摄取儿茶酚胺后或是通过单胺氧化酶脱氨，或是吸收进入储存的小囊中。

在应激状态下，肾上腺素及去甲肾上腺素从副肾髓质释放进入血液中，作用于远端部位，它明显促进交感神经系统活性，并在交感神经末端使去甲肾上腺素的浓度有所增加。在受体部位肾上腺素及去甲肾上腺素浓度增加，产生各种生理反应，如血压增加，加快心率及心输出，糖解，从脂肪组织中释放出游离脂肪酸，并使支气管舒张，皮肤及内脏区血管收缩，使很大一部分血容量进入骨骼肌，这些作用总的加起来是增加器官持久作用力及应变反应，在正常非应激情况下，交感神经少量浮动释放，提供身体功能少量变动的需要。

2.2. 肾上腺素类激素的生物合成及代谢

肾上腺素类激素系从苯丙氨酸 [63-91-2] (1)，或酪氨酸 [60-18-4] (2) 生物合成而得，在肾上腺嗜铬细胞及交感神经元中的生物合成途径见图1。

苯丙氨酸经肝中苯丙氨酸羟化酶 [9029-73-6] 作用转化生成酪氨酸，酪氨酸通过肾上腺髓质酪氨酸羟化酶 [9036-22-0] 作用生成 L-多巴 [59-92-7] (3)。除了肾上

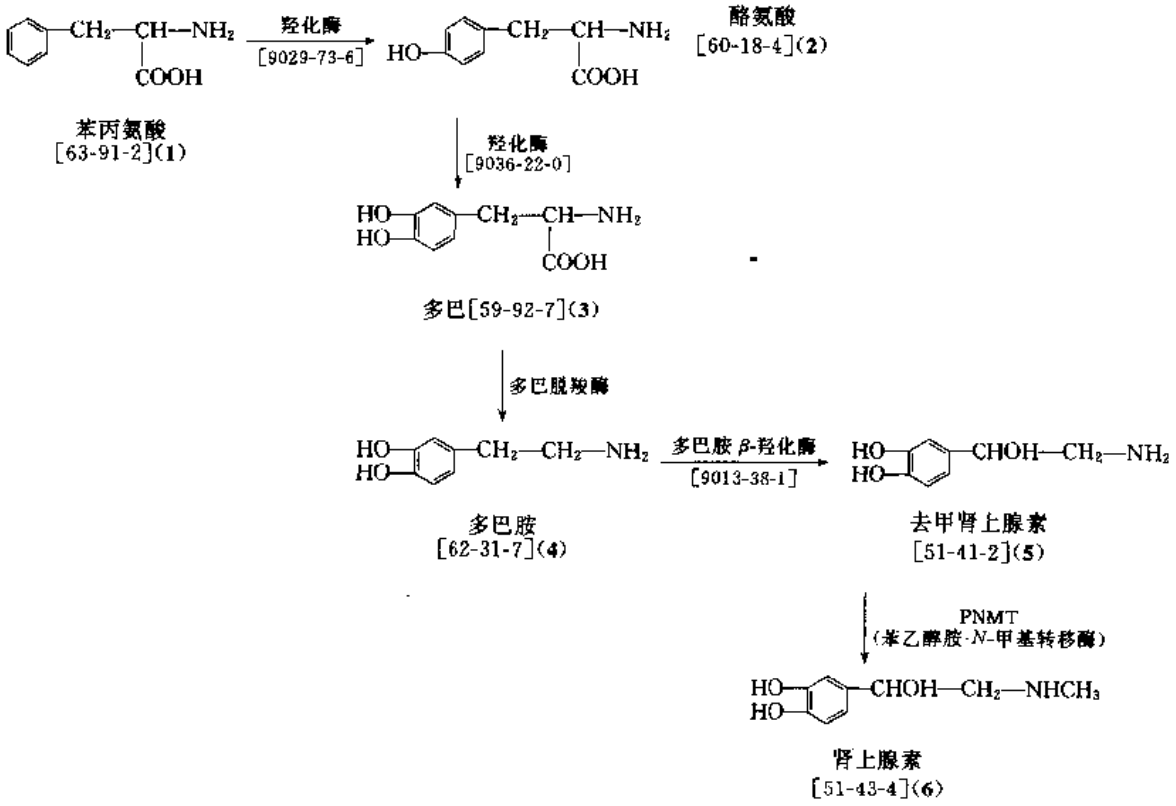


图1 去甲肾上腺素及肾上腺素生物合成途径

腺髓质可以生成外，这些儿茶酚胺也可以在神经元中合成。这一步在形成肾上腺素及去甲肾上腺素为限速步骤。酶的活性能为 α-甲基-*p*-酪氨酸 [672-87-7] 所抑制。一旦形成 L-多巴，它能很快受到多巴脱羧酶作用转化成多巴胺 [62-31-7] (**4**)，并在多巴胺 β-羟化酶 [9013-38-1] 作用下，转化为去甲肾上腺素 [51-41-2] (**5**)，去甲肾上腺素储存在交感神经元及肾上腺髓质细胞中，并由苯乙醇胺-*N*-甲基转移酶 (PNMT) 转化为肾上腺素 [51-43-4] (**6**)，PNMT 主要存在于肾上腺髓质中，系由肾上腺皮质中氢化可的松直接诱导形成。去甲肾上腺素从储存的颗粒中释放进入胞浆，胞浆中 PNMT 则使其末端氨基甲基化生成肾上腺素，并储存在另外颗粒中。

交感神经系统神经元及其他脑中神经元缺乏 PNMT，因此含有较多的去甲肾上腺素，在中枢神经系统中第三种类型神经元同时缺乏 PNMT 及多巴胺-β-氧化酶，因此这类神经元的最终产物为多巴胺。

在肾上腺素生物合成过程中的 L-多巴及多巴胺，均具有一定的生理活性，L-多巴可增高脑组织中多巴胺水平，而震颤麻痹症（帕金森氏症）系由脑中缺乏多巴胺所致。外源性多巴胺不能通过血脑屏障，因此不能直接用多巴胺治疗，临床上现多用多巴胺前体 L-多巴来治疗震颤麻痹症。而多巴胺能增加心血输出量，有升高血压作用，临床上多用于各种原因引起的休克症。

受神经刺激，儿茶酚胺类可以从肾上腺髓质中释放出来，在血浆中能很快被清除，其半衰期约 10min，在尿中只有很小一部分（约 3%～6%）以原型排出，开始它们在血循环及细胞外液中为交感神经元组织所摄取，去甲肾上腺素从神经末端释放，并重新积蓄在神经元膜中。儿茶酚胺类失活主要是受两个酶的作用，即单胺氧化酶 (MAO) 及儿茶酚-*O*-甲基转移酶 (COMT)，它主要存在于肝及肾中；MAO 与微粒体一起存在，并也存在于交感神经末端，使去甲肾上腺素代谢。

COMT 使肾上腺素及去甲肾上腺素芳香环上 3 位羟基甲基化形成 3-*O*-甲基肾上腺素，其中一部分在芳香环 4 位与硫酸结合或与葡糖醛酸结合，另外一部分在 MAO 作用下，氧化脱氨形成香草扁桃酸或 VMA (4-羟-3-甲氧扁桃酸[55-10-7]。尿中有 40% 的代谢物为 VMA，另外 40% 为 3-*O*-甲基肾上腺素 [5001-33-2] 及其结合物，约 7% 的 3-*O*-甲基肾上腺素转化为 4-羟-3-甲氧苯乙二醇。去甲肾上腺素的代谢与肾上腺素同，开始的甲基化代谢物为去甲-3-*O*-甲基肾上腺素，其代谢途径见图 2[5]。

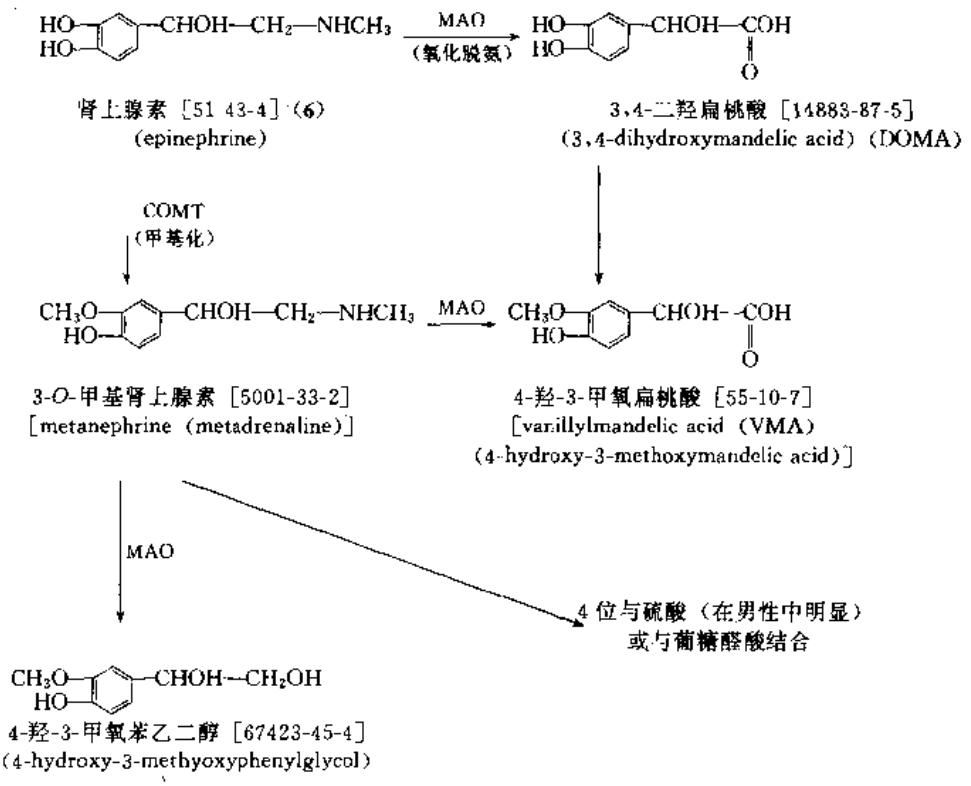


图 2　肾上腺素主要代谢途径

肾上腺素主要代谢途径：VMA 及游离的或结合的 3-*O*-甲基肾上腺素为主要代谢物，约 80% 在尿中排泄，去甲肾上腺素代谢与之相类似

MAO—单胺氧化酶；COMT—儿茶酚-*O*-甲基转移酶

2.3. 肾上腺激素的分离及合成

各种动物的肾上腺组织约含有肾上腺素100μg/g，去甲肾上腺素的含量为肾上腺素的5%～50%，大鼠脑组织含有多巴胺约1.0μg/g，去甲肾上腺素0.5μg/g。在脑中肾上腺素的含量非常低，约为去甲肾上腺素的1%～5%[6,7]，人血浆中含有去甲肾上腺素0.2μg/L，肾上腺素0.05μg/L[7]。

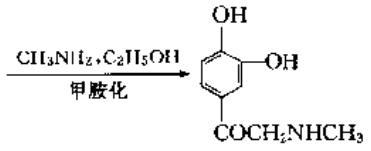
由于副肾髓质含有肾上腺素较多，最早制造肾上腺素的原料是从牛副肾髓质中提取而得。提取方法有两种：一为Takamine法[8]，一为Aldrich法[9]。在有了合成方法后，已不用提取方法生产。

用合成方法制备肾上腺素、去甲肾上腺素等儿茶酚胺类化合物以代替天然产物成为商品，合成方法系从Stolz[10]方法发展而来。肾上腺素、去甲肾上腺素的合成如图3、图4[11]所示。

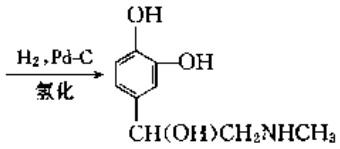


邻苯二酚
[120-80-9](7)

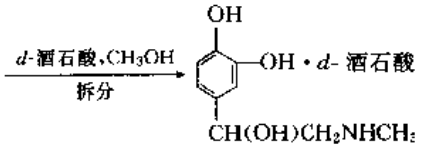
对氯乙酰邻苯二酚
[99-40-1](8)



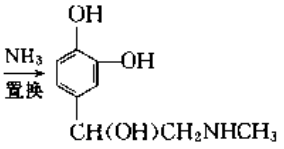
对甲胺乙酰邻苯二酚(9)



消旋肾上腺素(10)

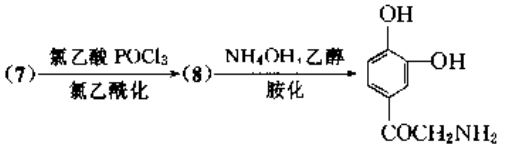


左旋肾上腺素酒石酸盐
[51-42-3](11)

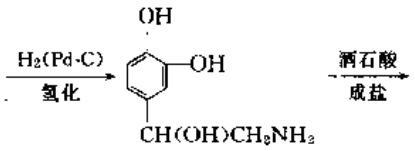


左旋肾上腺素
[51-43-4](6)

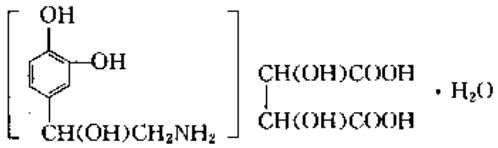
图3 肾上腺素的合成



去甲肾上腺酮(12)



去甲肾上腺素
[51-41-2](13)



重酒石酸去甲肾上腺素
[69815-49-2](14)

图4 去甲肾上腺素的合成

2.4. 肾上腺激素类的物化性质及分析方法

肾上腺素、去甲肾上腺素的物化性质及分析方法如表1所示。

表1 肾上腺素、去甲肾上腺素的物化性质及分析方法[12,13]

物化性质	*D*-(−)-肾上腺素	*D*-(−)-去甲肾上腺素
IUPAC名称	(−)-3,4-二羟-α-[(甲基氨基)甲苄醇] {(−)-3,4-dihydroxy-α-[(methylamino)methyl benzyl alcohol]}	(−)-α-(氨基甲基)-3,4-二羟苄基醇 [(−)-α-(aminomethyl)-3,4-dihydroxybenzyl alcohol]
CA名称	(*R*)-(−)-4-[1-羟-2-甲基氨基乙基]-1,2-苯二醇 {(*R*)-(−)-4-[1-hydroxy-2-methylaminoethyl]-1,2-benzenediol}	(*R*)-(−)-4-(2-氨基-1-羟乙基)1,2-苯二醇 [(*R*)-(−)-4-(2-amino-1-hydroxyethyl)-1,2-benzenediol]
其他名称	epinephrine, adrenaline	levaterenol, *D*-arterenol, *D*-noradrenaline
分子式	$C_9H_{13}NO_3$	$C_8H_{11}NO_3$
分子量	183.2	169.2

续表

物化性质	D-(－)-肾上腺素	D(－)去甲肾上腺素
外观形状	无色及近无色的微粒结晶粉末，遇光及空气颜色逐步变深	无色微粒结晶
熔点	211～212℃(分解)	212℃(分解)
溶解度	20℃时，溶于3000份水中 25℃时，溶于2000份水中 不溶于乙醚、氯仿中	稍溶于水
稳定性	含有水分的固体不稳定，易分解，遇空气、光、热、碱及金属离子，如铜、铁、锌等，能失去活性，干燥成品则比较稳定 在酸性溶液中易消旋，产生活性较小的D-异构体 溶液在pH4.7或高一些时，肾上腺素与亚硝酸盐或亚硫酸氢盐作用而失去活性 在中性或碱性溶液中，遇空气氧化成棕色不溶物肾上腺素红(adrenochrome)[54-66-8]	化合物在光及空气中不稳定，特别在中性及碱性情况下更是如此，在氧及二价金属离子如铜、镁、镍离子存在情况下，氧化成去甲肾上腺素红(noradrenochrome)[490-89-1]
制剂稳定性	用偏亚硫酸盐(metabisulfite)作为抗氧剂制成安瓿，15℃贮存7a，依然稳定	加抗坏血酸作为抗氧剂较好
比旋	$[\alpha]_D^{25}=-50°\sim-53.5°$ C = 2g/100mL，0.5mol/L HCl	$[\alpha]_D^{25}=-37.3°$ C = 5g/100mL水，含有1mol/L HCl
贮存	避光及空气	避光及空气

续表

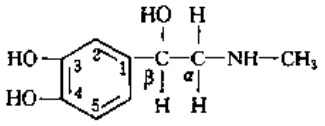
物化性质	D-(－)-肾上腺素	D-(－)去甲肾上腺素
吸收光谱	0.1mol/L HCl λ_{max} 221nm (ε 6000) λ_{max} 280nm (ε 2700)	0.1mol/L HCl λ_{max} 221nm (ε 5860) λ_{max} 279nm (ε 2560)
荧光光谱	0.05mol/L 醋酸钠缓冲液，pH4 λ_{ex} 285nm，λ_{em} 325nm	0.05mol/L 醋酸钠缓冲液，pH4 λ_{ex} 285nm，λ_{em} 325nm
薄层层析		
系统1	0.5%溶液于含有数滴蚁酸于硅胶F254 Merck预制板上，点样4μL，展开剂为丁醇：醋酸：水(7：1：2)，高度为10～11cm，用UV测定或用Folin试剂喷雾后，再用10%碳酸钠水溶液喷雾后测定，R_f约0.23	0.5%溶液于含有数滴蚁酸于硅胶F254 Merck预制板上，点样4μL，展开剂为丁醇：醋酸：水(7：1：2)，高度为10～11cm，用UV测定或用Folin试剂喷雾后，再用10%碳酸钠水溶液喷雾后测定，R_f约0.27
系统2	0.5%溶液于含有数滴蚁酸纤维素F Merck预制板上点样4μL，展开剂为丁醇：醋酸：水(7：1：2)，高度为10～12cm，用紫外测定或用Folin试剂喷雾后，再用10%碳酸钠水溶液喷雾后测定，R_f约0.37	0.5%溶液于含有数滴蚁酸纤维素F Merck预制板上点样4μL，展开剂为丁醇：醋酸：水(7：1：2)，高度为10～12cm，用紫外测定或用Folin试剂喷雾后，再用10%碳酸钠水溶液喷雾后测定，R_f约0.32
有关杂质	(＋)-肾上腺素	(＋)-去甲肾上腺素

注：表中R_f为层析比移值，即试验物质与溶剂接触面相对移动率。

3. 肾上腺素类化合物

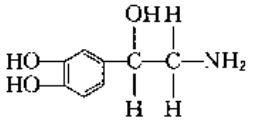
3.1. 肾上腺素及去甲肾上腺素的结构

肾上腺素(**6**)、去甲肾上腺素(**13**)及多巴胺都属于儿茶酚胺类，有1个芳香环，在3，4位置上有羟基，并有1个乙胺边链，含有2个碳原子(α及β)，末端为氨基，由于羟化的苯环(邻位二羟基苯)为儿茶酚。因此名之为儿茶酚胺，其左旋异构体较之右旋异构体活性要大一些。



(6)

肾上腺素 [51-43-4]



(13)

去甲肾上腺素 [51-41-2]

3.2. 儿茶酚胺类化合物结构与功能的关系

儿茶酚胺类氨基末端对其受体的亲和性很为重要，氨基末端甲基化，对α-受体的活性增强，因此肾上腺素的α-受体的活性大于去甲肾上腺素，它对β-受体也有活性，因此没有选择性。去甲肾上腺素对α-受体的活性强于对β-受体的活性。

儿茶酚胺的边链长短也很重要，两个碳的边链看来是最好的。多巴胺是去甲肾上腺素生物合成的前体，后者在β-碳位置上有羟基存在，肾上腺素在β-碳位置上也有羟基，看来这一基团对α及β活性均是重要的。α-碳位置上人工取代，可干扰单胺氧化酶对化合物的代谢作用。

芳香环对决定分子内部活性有重要作用，3，4位羟基的取代或在羟基与苯环间插入其他基团，能明显改变分子活性。4位羟基消除能同时减少对α-及β-受体的作用。去甲肾上腺素在消除4位羟基后所形成的类似物苯福林 (phenylephrine) [59-42-7]，消除了激活β-受体的活性，但保留了激活α-受体的活性，因此这一化合物为一纯粹的α-受体激动剂，用作升压药。β_2-激动剂沙丁胺醇 (salbutamol) [18559-94-9]，在芳香环3位有CH_2OH基团，它与氨基末端3个甲基基团在一起，提供了特异的选择活性，可用作支气管扩张药。

第一个合成具有β-拮抗剂活性的化合物是在苯环的3及4位用Cl取代羟基，成为二氯异丙肾上腺素 (dichloroisoproterenol) [59-61-0]，具有激活β-受体的活性，但未曾用于临床。1964年，J. W. Black开发了纯β-受体拮抗剂心得安 (propranolol) [525-66-6]，它在氨基末端保留了有利的结构，而分子中的芳香环则有很大的改变[5]。

4. 肾上腺素受体

受体是生物体内一种蛋白质，它能与激素或内源性物质或药物结合，引起这类物质可调节的生化过程。早在1948年，R. P. Ahlquist就根据肾上腺素类药物在不同组织引起的效应不同，首先提出肾上腺素受体存在有两种亚型，并命名为α-肾上腺素受体 (α-AR) 及β-肾上腺素受体 (β-AR)，α-受体及β-受体的药理特性因组织不同而异。因此设想肾上腺素受体主要型式，至少分为两个亚型，即α_1/α_2和β_1/β_2。

由于各种疾病有可能改变肾上腺素受体的密度，而肾上腺素受体可受到服用药物的影响而有所改变，了解肾上腺素受体分子性质，可以改进各种疾病的治疗。关于肾上腺素受体情况已有综述[14]，其分类情况如表2所示。

表2 肾上腺素受体的分类

分 类	受体特性	参考文献
α-肾上腺素受体	血管收缩、子宫兴奋收缩、眨眼膜收缩、瞳孔舒张、抑制肠蠕动	[3]
α_1-肾上腺素受体	血管收缩	[15,16]
α_2-肾上腺素受体	抑制去甲肾上腺素的释放、抑制肾素的释放、通过中枢作用降低血压	[15,16]
β-肾上腺素受体	血管扩张、抑制子宫收缩、心肌兴奋	[3]
β_1-肾上腺素受体	脂肪酸从脂肪组织流动、心兴奋	[17,18]
β_2-肾上腺素受体	气管扩张、血管减压	[17,18]

4.1. α-肾上腺素受体

1981年S. Z. Langer根据突触前、突触后α-肾上腺素受体对酚苄明具有不同效应等结果，提出突触前后膜上的α-肾上腺素受体具有两种类型，即位于神经末梢突触前，调节释放并合成神经递质的称之为α_2-肾上腺素受体，而位于突触后靶器官及在刺激下介导生物反应的(如血管收缩) 称之为α_1-肾上腺素受体。

随着α_2-肾上腺素受体研究的深入，人们发现许多突触后的α-肾上腺素受体也具有突触前α-肾上腺素的药理特性。因此目前普遍认为受体的分类，不能根据解剖位置而定，而应根据对拮抗剂或激动剂的亲和力来区别α_1及α_2-肾上腺素受体。关于α_1及α_2-肾上腺素受体的分布及作用见表3[16]。

表3 α_1及α_2-肾上腺素受体的分布及作用[19]

肾上腺素受体	分布的器官及组织	活化后的功能
α_1	血管(突触后)	收缩
	平滑肌(突触后)	收缩
	心(突触后)	增强收缩
	眼(突触后)	瞳孔放大，眼高血压

续表

肾上腺素受体	分布的器官及组织	活化后的功能
α_1	肝(突触后)	糖元磷酸化酶活化
	中枢神经(突触后)	兴奋，抑制压力感受器输入
	交感神经元(突触前)	抑制去甲肾上腺素的释放
α_2	交感神经、胆碱及5-羟色胺神经元(突触前)	抑制去甲肾上腺素、胆碱及5-羟色胺的释放
	中枢神经(突触后)	低血压，心动缓慢
	交感神经节	高度极化
	中枢神经树突躯干	抑制激动
	血小板	血小板凝聚与颗粒释放
	脂肪细胞	抑制脂肪代谢
	胰岛	抑制胰岛素分泌
	血管(突触后)	收缩
	眼	眼低血压
	肠上皮细胞	抑制小肠分泌

4.2. β-肾上腺素受体

1967年 A. M. Lands 及 R. F. Furchgott 比较了一些 β-肾上腺素激动剂，对脂解、心兴奋、气管扩张及血管扩张作用，发现药物作用的受体可以分为两类，β_1-肾上腺素受体作用于心及脂肪组织，β_2-肾上腺素受体存在于肺及血管中。但之后 Carlsson 等报告[19]，在心血管组织中，存在有 β_1 及 β_2 受体，以后又有药理学及生物化学研究小组报告设想在一个组织中，不只有一个 β-受体亚型，但其中有一个亚型占优势。血管组织中含有过量的 β_1-受体 (4∶1)，而气管组织中则含有过量的 β_2-受体 (3∶1)，在各个组织中 β_1/β_2 受体的比例各有不同。β-肾上腺受体在各个组织中情况见表 4[20]。

表 4　β-肾上腺素受体在各种组织中的作用

组　织	作　用	β_1-肾上腺素受体	β_2-肾上腺素受体
心	心率	增加	增加
	心收缩力	增加	增加
	冠状动脉血管	扩张	扩张
血管	血管紧张		扩张
肺	气管肌肉紧张		松弛
子宫	子宫肌肉紧张		松弛
胰脏	胰岛素释放		兴奋
肌肉及肝	糖元分解		兴奋
脂肪组织(白色)	脂解	兴奋	
脂肪组织(棕色)	发热	兴奋	
骨骼肌	张力		减少
肠	平滑肌紧张	松弛	松弛
肾	肾素释放	增加	
唾液腺	分泌	增加	
尿膀胱	肌肉紧张		松弛

关于 α，β-肾上腺素受体的作用及其在治疗上应用研究已有综述[20,21]。

5. 治疗用途及商品

肾上腺素、去甲肾上腺素等儿茶酚胺类的各种生理活性，在临床上有很多用途。肾上腺素由于其有血管收缩特性，局部应用可以减少上呼吸道创伤的流血；与局部麻醉药合用，可以使局部范围血管收缩，减少血流及对麻醉剂的吸收从而使麻醉作用延长。拟交感神经胺的血管收缩性质，也用来缓解枯草热及其他过敏条件下的鼻充血。在哮喘病中，肾上腺素的支气管扩张作用可用来缓解支气管痉挛。在心停止搏动的意外情况下，肾上腺素注射至心脏中可恢复心律。拟交感神经药物可用来治疗低血压及休克，药物的选择决定于血压下降反应情况及发生于休克时组织灌流速度。在过敏性反应休克中，肾上腺素用来作为气管扩张及刺激心脏药。在失血性休克中，去甲肾上腺素可用于升高血压一直到血容量恢复为止。异丙基肾上腺素在心脏输出较低情况下使用。多巴胺由于其对心脏有刺激作用也用于休克，多巴胺及其他拟交感神经胺治疗休克已有综述[22]。

多巴胺前体 L-多巴已用来治疗帕金森氏症，这是一种运动功能失调的疾病，症状有颤抖、僵直、移动困难等，本病的主要原因是脑中纹状体多巴胺含量低下。但多巴胺不能直接用于治疗帕金森氏症，因它不能透过血脑屏障，而多巴胺的前体 L-多巴能进入血脑屏障，并能转化为多巴胺。其他脑功能紊乱与儿茶酚胺的作用有关，凡能影响儿茶酚胺的药物，可考虑用作治疗药物。精神分裂症患者可用多巴胺受体拮抗剂治疗。一些药物具有通过抑制神经元吸收去甲肾上腺素以增加脑突触后部位水平的，可用于治疗忧郁症。单氨氧化酶抑制剂能通过脱氨抑制其活化从而增加去甲肾上腺素水平的，也能用于治疗忧郁症。

儿茶酚胺类药物已上市的产品如下。

5.1. 肾上腺素

肾上腺素 (epinephrine) [51-43-4] (6)，$C_9H_{13}NO_3$，分子量 183.21。

本品为白色或淡棕色轻质的结晶性粉末，无臭，味稍苦，难溶于水及醇（盐酸盐易溶于水），熔点为206～212℃，熔融时同时分解。遇氧化物、碱类、光线及热，都会分解变色，其水溶液露置空气与光中时，即分解变为红色。有兴奋心脏、收缩血管、松弛平滑肌作用，一般用于支气管哮喘、过敏性休克及其他过敏性反应。

皮下注射常用量一次为0.25～1mg，极量为1mg。

心室注射常用量一次为0.25～0.5mg，极量为0.5mg。

亦可用于局部微血管出血及粘膜充血发炎。

注射液规格 0.5mL∶0.5mg；1mL∶1mg。

5.2. 去甲肾上腺素

去甲肾上腺素（norepinephrine）[51-41-2]（**13**），$C_8H_{11}NO_3$，分子量169.18。

药用重酒石酸去甲肾上腺素为白色或几乎白色结晶性粉末，无臭，味苦，遇光和空气易变质，在水中易溶，微溶于乙醇，不溶于氯仿或乙醚，熔点为100～106℃。

为拟交感神经药物，主要作用于α-肾上腺素受体，对β-肾上腺素受体作用不明显。去甲肾上腺素的主要作用是能升高血压的收缩压及舒张压，这是由于刺激了α-肾上腺素受体作用所引起，形成血管收缩，减少肾、肝、皮肤及骨骼肌的血流量，去甲肾上腺素可加入麻醉剂中以减少局部对麻醉剂的吸收，局部应用可控制流血。

常用量 皮下或静脉注射一次 5～10mg。

极量 皮下或静脉注射一日 40mg。

规格 10mg/(1mL·针)。

5.3. 多巴胺

多巴胺（dopamine）[51-61-6]（**4**），$C_8H_{11}NO_2$，分子量153.18。3，4-二羟苯乙胺（3，4-dihydroxyphenethylamine）。

其盐酸盐为白色针状结晶或结晶性粉末，无臭，味微苦，易溶于水，可溶于乙醇，熔点为241℃（分解）。

用作升压药，其作用为增加心脏血输出量，适用于中毒性休克、大出血休克、心源性休克、中枢性休克等。

常用量 每2mL 20mg加入5% 200～300mL葡萄糖生理盐水，静脉滴注。

极量 500μg/min。

规格 20mg/(2mL·针)。

5.4. 左旋多巴

左旋多巴（levadopa，L-多巴）[59-92-7]（**3**），$C_9H_{11}NO_4$，分子量197.19。3-羟基-L-酪氨酸(3-hydroxy-L-tyrosine)。

本品为白色或类白色的结晶粉末，无臭，无味，在水中微溶，在乙醇、氯仿或乙醚中不溶，在稀酸中易溶，熔点为295℃。

左旋多巴为天然存在的氨基酸，为神经递质多巴胺的前体，其作用主要是多巴胺作用。

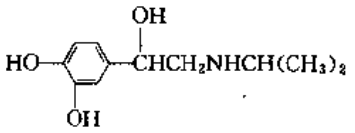
左旋多巴与多巴胺不同之点是左旋多巴容易进入中枢神经并释放出多巴胺，可用以治疗神经缺乏多巴胺的帕金森氏症，但这需要较大的剂量。因左旋多巴能很快脱羧，只有很少一部分能通过血脑屏障转化成为多巴胺，因此常与脱羧酶抑制剂如卡比多巴（carbidopa）合用。

治疗帕金森氏症初始剂量为每日服用0.25～5g，每服3～4日增加0.125～0.5g，维持量为3～6g/d，分4～6次服用。若与卡比多巴合用，初始剂量卡比多巴为25mg，左旋多巴为100mg 1日3次，之后增加剂量，维持量卡比多巴为75～150mg，左旋多巴为0.75～1.5g/d。

规格 0.25g/片。

5.5. 异丙基去甲肾上腺素

异丙基去甲肾上腺素（isoproterenol）[7683-59-2]（**15**），$C_{11}H_{17}NO_3$，分子量211.24。1-(3,4-二羟苯基)-2-异丙氨基乙醇[1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-isopropylamino ethanol]。



(**15**)

为拟肾上腺素药物，有舒张支气管作用，用于抑制支气管哮喘发作，亦用于过敏性哮喘及慢性肺气肿。

商品是盐酸盐，为白色或类白色结晶性粉末，遇光和空气易变质，熔点为165.5～170℃。制成舌下含片，每片10mg，每日4次，每次1片。或配成0.5%气雾剂，每日吸入2～3次，每次不超过0.5mL。

参考文献

[1] Von Euler, U. S., *Acta Physiol. Scand.*, **16**, 63(1948).

[2] Brown, G. L., Gillaspie, J. S., *J. Physiol., London*, **138**, 81(1957).

[3] Ahlquist, R. P., *Am. J. Physiol.*, **153**, 586(1948).

[4] Starke, K., *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.*, **77**, 2(1977).

[5] Bentley, P. J., "Endocrine Pharmacology", p. 210, Cambridge University Press, London, 1980.

[6] Santer, A. M. et al., *Life Sci.*, **21**, 261(1977).

[7] Engelman, K., Postony, B., *Circ. Res.*, **26**, 53(1970).

[8] US 730175, 730176, 730197(1903), Takamine, J..

[9] Aldrich, T. B., *Am. J. Physiol.*, **5**, 457(1901).

[10] Stolz, F., *Chem. Ber.*, **37**, 4149(1904).

[11] 上海医药工业研究院技术情报站编,《有机药物合成手册》,541～542 页,上海医药工业研究院,上海,1976 年。
[12] Szulczewski, D. H., Hong, W. H., *Analytical Profiles of Drug Substances*, **7**, 193(1978).
[13] Terry, D. W., *Analytical Profiles of Drug Substances*, **11**, 555(1982).
[14] Molinff, P. B., *Drugs*, **28**(Suppl. 2), 1(1984).
[15] Langer, S. Z., *British Journal of Pharmacology*, **60**, 481 (1977).
[16] Berthelsen, S., Pettinge, W. A., *Life Science*, **21**, 595 (1977).
[17] Lands, A. M. et al., *Nature*, **214**, 597(1967 a).
[18] Lands, A. M. et al., *Life Science*, **6**, 2241(1967 b).
[19] Carlsson, E. et al., *Life Science*, **11**(part I), 953(1972).
[20] Brian, G. M., "Comprehensive Medicinal Chemistry", pp. 188～220, Pergamon Press, Oxford, 1990.
[21] Timmermans, P. B. et al., "Comprehensive Medicinal Chemistry", pp. 134 ～ 178, Pergamon Press, Oxford, 1990.
[22] Goldberg, L. I., *N. Eng. J. Med.*, **291**, 707(1974).

shendan
渗　氮　Nitriding　见金属表面处理；金属涂层。

shenlü
渗　铝　Calorizing　见金属表面处理；金属涂层。

shentan
渗　碳　Carburizing　见金属表面处理；金属涂层。

shenxi
渗　析　Dialysis　见膜技术。

shengyayao
升压药　Hypertensors　见心血管疾病药物。

shengqi

生 漆 Raw Lacquer

王受谦 天津灯塔涂料股份有限公司

1. **概述** …… 269
2. **漆树的栽培与割漆** …… 270
2.1. 漆树 …… 270
2.2. 漆树的栽培 …… 270
2.3. 割漆 …… 271
2.4. 漆树的其他产品 …… 271
3. **主要成分及其作用** …… 271
3.1. 主要成分 …… 271
3.2. 漆酚 …… 272
3.2.1. 化学结构 …… 272
3.2.2. 成膜机理 …… 272
3.3. 漆酶 …… 273
3.4. 树胶质及水分 …… 274
3.5. 含氮化合物 …… 274
4. **产品标准、鉴别和检测方法** …… 274
4.1. 产品标准 …… 274
4.2. 传统检验方法 …… 274
4.3. 理化检验方法 …… 276
4.3.1. 漆酚总量的测定 …… 276
4.3.2. 加热减量的测定 …… 276
4.3.3. 树胶质的测定 …… 276
4.3.4. 含氮化合物的测定 …… 276
5. **性能及加工** …… 276
5.1. 性能概述 …… 276
5.2. 传统的生漆加工精制产品 …… 277
5.2.1. 生漆加工产品 …… 277
5.2.2. 油改性生漆（油基生漆） …… 277
6. **化学改性** …… 277
6.1. 漆酚缩醛类涂料 …… 277
6.2. 漆酚缩醛环氧类涂料 …… 278
6.3. 漆酚乙烯类涂料 …… 278
6.4. 漆酚元素有机化合物 …… 278
7. **对人体的致敏作用** …… 279
7.1. 致敏的症状 …… 279
7.2. 生漆中的致敏成分 …… 279
7.3. 漆性皮炎的防治 …… 279
8. **生产及应用状况** …… 280
参考文献 …… 280
基本参考文献 …… 281

1. 概 述

生漆是从漆树韧皮部割取的乳白色或略带黄色的天然水乳胶液，当其水分挥发并在空气中氧化后，逐渐变成深褐色直至黑色的粘稠液体。在适当的条件下能够自然干燥，也可以于较高温度下烘干，形成具有良好耐久性、耐蚀性的坚韧漆膜，同时，它也有典雅的古色古香的装饰性，广泛用于工艺美术品、木器家具、建筑及防腐蚀等方面。

生漆是亚洲的特产，产漆的国家有中国、越南、缅甸、泰国、柬埔寨、日本和朝鲜等。其中中国是主要产地，不仅产漆和用漆的历史悠久，而且产量大，质量上乘，所以许多国家除了称生漆为“raw lacquer”、“lacquer”之外，又称它为“Chinese lacquer”（中国漆）。日本称它为“漆”（うるし）或“Japanese lacquer”（日本漆），也有称“中国漆”的。

生漆在中国还有许多俗称，如：大漆、国漆、土漆、天然漆等。商业上往往冠以产地名，如：毛坝漆、建始漆、西南漆、西北漆等。

中国生产和使用生漆的年代历史上无确切记载，但稽查古籍并与考古发掘的文物相印证，可以认为是从史前开始的。1978年浙江余姚县河姆渡村新石器时期的遗址中曾出土一个黑碗，似曾涂过生漆，距今已有7000多年。1966年在江苏吴江县梅堰的新石器时代遗址中，发现了彩陶，其彩绘材料被认为是生漆。1978年湖北随县擂古墩附近发掘曾侯乙大型木椁墓时，出土了距今2400

多年的漆器。1972年长沙马王堆也发掘出300多件2100余年前的漆器。

据文字记载，在中国先秦时代已有种植漆树和应用生漆的技术。《詩經·豳風》记载："定之方中，作于楚宫，揆之以日，作于楚室，傅之椅、栗、桐、梓、漆"。战国时代，中国已大面积种植漆树，并设官员管理，达到课税的规模。《庄子傳》记有："庄子者，蒙人也。名周，周尝为漆園吏"。《周禮》有"漆樹之徵，二十而五"的记载。

日本使用生漆已有2400多年的历史[1]，在公元6世纪佛教从中国传入日本后，广建佛阁，祭祀供奉物品的需量大增，漆饰品和漆器被视为上品，有关生漆的工艺发展到很高的水平，"漆文化"几乎成为当时文化的象征。据说"Japan"一词（日本），有代表生漆的意思，至今日本汉字的"漆"字仍是专指生漆，而不是泛指油漆和涂料。

印度曾是生漆的发展地之一，但如今产漆极少。印度支那各国生漆的生产和应用也有较久的历史。

中国的生漆工艺技术于17世纪前后随漆器等工艺美术品经波斯传入欧洲，但由于该地域不产漆而无大的发展。

2. 漆树的栽培与割漆

2.1. 漆 树

漆树（*Rhus verniciflua* Stokes）属被子植物漆树科（*Anacardiaceae*）漆树属（*Rhus*）。由于在这一类植物体中发现有使人体过敏的物质，曾建议把它从*Rhus*属中分出，把通称漆树的学名定为：*Toxicodendron vernicifera*（Stokes），Bakley，但习惯上仍沿用原来的学名：*Rhus verniciflua* Stokes（或*Rhus vernicifera* Stokes）。

随着漆树地理分布区域的扩展和时间的推移，漆树的品种出现变异，其名称也有所区别。中国、日本和朝鲜的漆树以*Rhus vernicifera*为主，越南漆树为*Rhus succedaned*，缅甸、泰国、老挝和柬埔寨的漆树多为：*Melanorrhoea laccifera*和*Melanorrhoea usitata Wall*。

漆树有野生和人工培植之分。中国按传统习惯分为大木漆树和小木漆树。大木漆树主要分布在海拔较高的高山地带，通常树干高约10～15m，有的可达20m，树干粗树皮厚，寿命在50年左右，所产的生漆称为大木漆。小木漆树一般生长在丘陵地带，多为人工培植，树干低矮，成年树高也不过5～12m，寿命较短，所产生漆称小木漆。1978～1982年中国曾在14个主要产漆的省份进行漆树资源的调查，筛选出46个优良树种，划分为高山大木漆树，低山小木漆树和中山小大木漆树3种类型。

漆树每年春暖时萌芽，4～6月开花，花型细小，有绿、黄、白等色，8～9月结实，9～10月成熟。因漆树品种不同，可以采漆的树龄也不同，有的品种5年以上树龄即可采漆，有的需10年以上。

漆树的树干由4部分构成，从外至里依次为：死树皮、次生韧皮部、维管形成层和次生木质部。在幼茎、树干及根等部位的次生韧皮部中有漆汁道，蓄存着生漆汁液。

漆树的果实大小如黄豆，由外果皮、中果皮、内果皮、种皮和籽仁（胚）构成。中果皮中含有漆蜡，籽仁中有漆油。

2.2. 漆树的栽培

漆树可用无性繁殖与有性繁殖两种方法培育种植。

（1）无性繁殖法 有3种。

a. 萌芽更新法 把已割漆多年的、树龄25～30年的家漆树，在冬季于距根部约30～40cm处将上部树干砍去，留其根以待次年萌芽生枝，在丛生的新枝中选留1～2枝，把其余的新枝砍掉。新枝于5～6年后长成新树，即可产漆。

也可以在树龄25年左右的漆树周围撅松一块土层，使其根的一部分暴露在外，促使其萌芽生新枝，待新枝长到一定程度后，再将老树砍去。

b. 插枝法 在冬春季节截取粗壮嫩枝，长度约为1～2m，将粗端插入含墒土壤中，围土踏实，待到4～5月间即可发芽。此法简单，但成活率低。

c. 分根法 在立春到雨水季节间，选已成熟但未割过漆或只割过一两年漆的茂壮漆树，在离主根2m处挖出直径10～15mm的小根，截成25～30cm长的根段，10～15根为一捆，粗端朝上埋入草木灰中催芽，约经10～15天左右，当生出小侧根时，将其移入苗圃中，地上留出5cm长的根段，当长到1m高时即可出圃造林，6年后可割漆。

另一方法是把良种漆树根剪成2～3cm的根段，以腐殖酸钠溶液或植物助长激素处理，然后播根育苗。

无性繁殖法简便易行，漆树生长快成熟早，但漆树寿命短，长期采用此法易导致品种退化，生漆的产量和质量往往稍低于种子法繁殖的漆树。

（2）有性繁殖法（种子法） 秋后选种、晾干，于次年2～4月用50℃左右的碱水浸泡，由人工或机械除去种子外层蜡质，浮选后催芽育苗或直播造林。苗圃育苗成活率高，头年下种，次年排苗，第三年移栽。

日本研究者提出在60%硫酸溶液中浸泡30min的快速处理种子的方法，据介绍发芽率可达80%。

育苗期间应注意肥和水的管理，最初2～3年是发育的旺盛期。

漆树适宜在气候温湿、阳光充足、避风、雨水较多且土壤排水较好的地方生长，赤砂和黄土地较好，不宜在黑炭和碱性土壤中栽植。

2.3. 割 漆

用刀割破树干，切断漆汁道，使漆液流出，予以收集，称为割漆或采漆。

一般当漆树的树龄达 6～7 年后，树干距地面 1～1.5m 部位的直径超过 16cm 时，就可以进行割漆。小木漆树每年都可以割，大木漆树须隔年割，生长不良的漆树间隔应再长些。

割漆季节因地而异。一般是从 6 月中旬或下旬开始，到 10 月中旬终止，约 100 天左右。中国漆农按农历作业，一般自夏至始到霜降止。也有从小满始到白露或寒露止为割漆期的。在此期间漆树光合作用强，分泌物多。

割漆工具有刮刀、割刀、容器和爬梯等，各地习惯不同，工具的形状和数量也各异。

割口应选在无伤痕、病斑并且生长发育较丰满的树干上，如遇缺陷和老割口时，应上下移动位置。割口勿开在桠枝正下方，也不能过于接近树梢或贴近地面主根等部位，最低一个割口应距地面 20cm 以上。

割口数应根据树龄、生长情况、分泌能力及上一年割口数而定。每棵树可割口从一到十几个不等。对高大漆树可多开割口，口子上下成行，间距约 0.5m 以上。如多行开口，行与行之间留一条约 20cm 宽的垂直树皮带，以利养分的输送。

在割口处用刮刀刮去面积约 400cm² 的粗树皮，到出现细皮为止（皮薄的新生树也可不刮）。然后用割刀把此处中央割成“V”字形（俗称鸟嘴形、剪刀形或鱼尾形），或割成与树干垂直方向呈 45°角的斜柳叶形（俗称画眉眼形）的割口。初割的口子较小，4～5 天后复割此口，每次复割都要把口子加宽，复割 5～6 次后宽度可达树干周边的一半。割口深度达到木质部即可。

割漆作业应选择好天气，如在雨天，不仅漆中混入水分较多，而且割口易糜烂。从黎明到午前 10 时前后漆液分泌旺盛，开割后 3～4h 依割口先后次序收集漆液。

一般大木漆树可采割 10 年左右，小木漆树约 10～15 年，个别的可产漆 30 年。产漆量最高是在树龄 10～15 年的时期。小漆树每株年产漆约 100g，中等漆树约 200g，大的漆树可达 500g，因品种和采漆方法不同有所差别。

在小满到夏至或夏至到小暑间采割的漆，习惯上称“头刀漆”，产量和质量均属中等，含水较多，但干燥较快。在江南地区，梅雨过后从夏至（或从小暑）到立秋所采的漆称“中刀漆”或“伏漆”（也有地方把小暑至大暑间的漆称“伏漆”），此漆含水少质量好，产量最大。立秋以后所采的漆称“尾刀漆”或“末刀漆”，质量较差。通常将生漆分等级盛于规定的木桶中。

采用化学药剂可推迟漆树落叶 7～15 天，并能加速割口的愈合，产漆量增加 20%以上。例如 2-氯乙基膦酸（2-chloro-ethyl phosphonic acid，商品名乙烯利）和电石等，它们在分解过程中能产生乙烯和乙炔，促进植物生长。

施用的方法有以下几种。

（1）涂擦法　在刮去树皮的树干上涂擦。

（2）根注法　在距根 50cm 处挖土沟，注入药剂。

（3）洞注法　在树干上钻孔，注入药剂。

2.4. 漆树的其他产品

漆树除生产漆汁外，还生产其他有经济价值的产品，有以下几种。

（1）漆油　又称漆树种子油、漆籽油，是漆树果实的籽仁中所含的植物油，属干性或半干性油。碘值大于 130mgI_2/g。漆油可食用，还可以作为油漆、肥皂和润滑剂的原料。

籽仁含油量 30%左右，通常以压榨法获得。如以籽仁为原料，所得漆油较纯，如以果实为原料，则漆油含蜡且粘稠浑浊，称漆蜡油。油渣可作饲料。

（2）漆蜡　存于果实的中果皮中，又称漆脂。熔点高于 50℃，常温下为固态。

漆蜡的主要成分为棕榈酸三甘油酯，混有微量高熔点二元酸。它是制造香皂、发蜡及蜡纸的上好原料。

在滇东北和滇西北地区，人们有食用或药用漆蜡的习惯，用以炒菜、煎炸食物，或制成漆蜡醋、漆蜡酒、漆蜡茶等，有防治胃炎和止血的功能。

（3）木材　漆树材可制枕木、家具等，材质坚硬致密，不易腐朽。

3. 主要成分及其作用

3.1. 主要成分

生漆是一种天然的油包水型乳液，其主要组成可概括如表 1 所示。

表 1　生漆的主要组成

水分，%	醇可溶物 %	醇不溶物，%	
		水不溶物	水可溶物
25～30	漆　酚 40～70	含氮化合物 ≤10	树胶质 3～9

中国科技工作者以茅坝漆为代表，对生漆的成分进行了精细的分析，结果见表 2[2]。

由于品种不同，各种成分的含量也不尽相同。另外在生漆中还含有极微量的钙、锰、镁、铝、钾、钠、硅等元素。

表 2 生漆的主要成分

名 称	含量,%	名 称	含量,%
漆酚单体	59	单糖、低聚糖	~2.7
漆酚二聚体及多聚体	6	漆酶	0.23
水分	25	蓝铜蛋白	0.05
不溶糖蛋白	3.5	同功酶	0.07
多糖	3.7	其他糖蛋白	0.08

3.2. 漆 酚

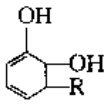
漆酚（urushiol）是生漆的成膜物质，它与水形成乳胶体。

3.2.1. 化学结构

1883 年日本人吉田彦六郎用乙醇提取了生漆中的乙醇可溶物，因为它能与金属化合物生成沉淀，被误认为是一种有机酸，称为漆酸（Urushusäure）。1906 年 G. Bertrand 和真岛利行分别对越南生漆（*Rhus succedaned*）和日本生漆（*Rhus vernicifera*）的“漆酸”进行研究，确定它是带有不饱和侧链的多元酚，命名为越南漆酚（laccol）和漆酚（urushiol）。1907～1922 年真岛等又证明了漆酚是带侧链的邻位二元酚。

漆酚的化学结构因漆树品种不同而有差异，并且常是以一种结构为主的混合体。

（1）中国生漆（*Rhus vernicifera* 及 *Rhus succedaned*）漆树的漆酚，统称 urushiol，化学结构为[3]：



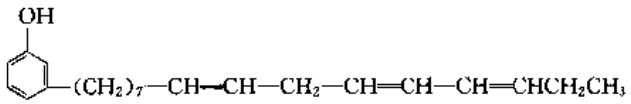
R：$-(CH_2)_{14}-CH_3$

$-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$

$-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$

$-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH=CH_2$

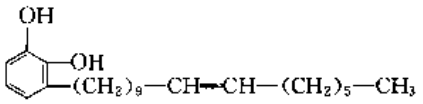
后来在中国生漆中发现另一种漆酚，化学结构如下[4]：



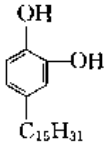
3-(8,11,13-十六碳三烯基)苯酚

（2）日本生漆（*Rhus vernicifera* D. C. 漆树）的漆酚与中国生漆相同。

（3）越南生漆（*Rhus succedanea* L. fils 漆树）的漆酚，称 laccol，化学结构为：



（4）缅甸生漆（*Melanorrhoea Usitata Wall* 漆树）的漆酚主成分是 thitsiol，化学结构为：



（5）泰国、柬埔寨、越南南部的生漆（*Melanorrhoea laccifera pierre* 漆树），漆酚主要是 thitsiol。

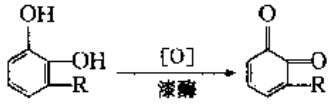
3.2.2. 成膜机理[5]

生漆在常温下依靠漆酚的氧化聚合形成坚韧的漆膜。其必要的条件是与空气接触和漆酶的催化作用。为了使漆酶保持高活性以便充分发挥催化作用，生漆自然干燥的最佳条件是：温度 20～30℃，相对湿度 80%～90%。

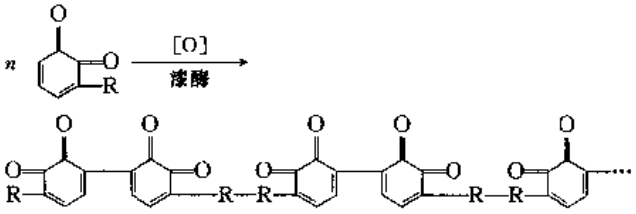
在较高温度下生漆可烘干成膜。例如在 120℃，3h、150℃，2～3h、180℃，0.5h 烘干。此时不依赖漆酶的催化作用，而是高温氧化聚合。

生漆的成膜是一个复杂的物理、化学过程，所形成的高分子物的结构难以确切表示，根据漆酚官能团的反应和成膜前后官能团的变化，推测其成膜的过程和结果。

（1）自然干燥



用红外光谱测定，在 6.0μm 和 10.08μm 处有醌的吸收峰，证实此反应存在。

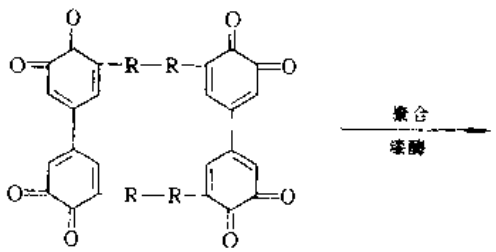


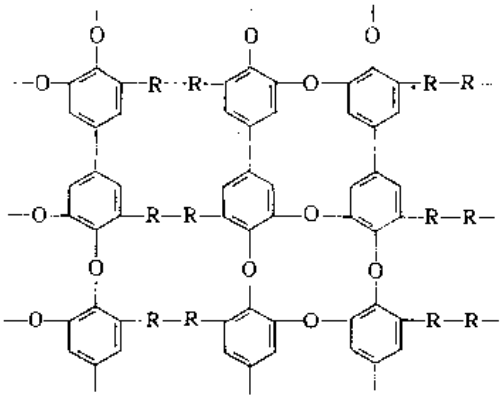
或者是氧化后形成环状结构，再进一步氧化聚合成网状结构，见反应式（1）。

侧链 R 的氧化聚合反应见反应式（2）。

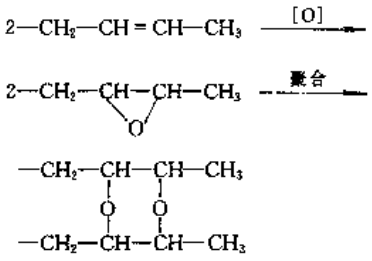
（2）高温干燥

高温干燥可能发生的反应见反应式（3）。

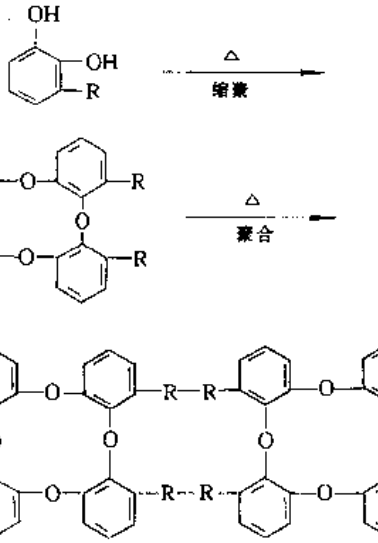




(1)



(2)



(3)

在烘干过程中不饱和长链的氧化聚合反应与自然干燥相似。

3.3. 漆　酶

1883 年吉田从生漆中分离出漆酶(laccase)，1894 年 G. Bertrand 发现它对天然植物中的多元酚（包括漆酚）的氧化反应有催化作用，并定名为“虫漆酶”(laccase)，虽然混淆了“虫漆”(lac)与生漆的区别，但至今仍以 laccase 表示漆酶。

1972 年国际酶学委员会公布了“酶的命名法”，漆酶的标志为 EC 1.10.3.2，1978 年修订的“酶的命名法”。关于漆酶的序列说明如下[6,7]。

编号：1.10.3.2　　建议名称：漆酶 (laccase)

反应：4 苯二酚 $+O_2$ ═══ 4 苯并半醌 $+2H_2O$

其他名称：酚酶 (phenolase)、多酚氧化酶 (polyphenol oxidase)、生漆氧化酶 (urushiol oxidase)

分类依据：苯二酚·氧　氧化还原酶

在附注中说明：一组的含铜蛋白质还能对一系列的取代邻苯二酚发生作用，其中有些可以催化列于 EC 1.14.18.1 的反应。

漆酶不仅存在于漆树科植物中，在真菌及其他一些植物如：紫花苜蓿、毒蒿苣、毛地黄、咖啡豆中也发现类似的酶。现在把 laccase 通指漆树酶，其他则冠以另外词头，如 basidio-laccase 为担子菌漆酶。

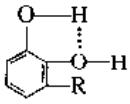
漆酶是一种含铜酶，纯化的漆酶呈蓝色。其组成中蛋白质（包括所含的铜）约占 55%，其余为多糖类化合物。已发现漆酶中的氨基酸有 18 种之多，如天冬酸、苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸、半胱氨酸、缬氨酸、蛋氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸、组氨酸、色氨酸、精氨酸和脯氨酸等。

漆酶中的铜是以与蛋白质相结合的方式存在的，而且是漆酶的活化中心。

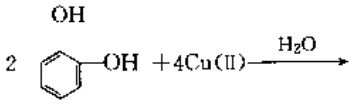
表 3 中列举了中国和越南漆酶的一些参数。

表 3　漆酶的参数

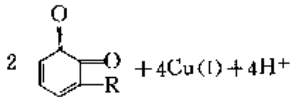
品　种	分子量	铜含量 (110℃ 干基)，%	含氮量 %
中国漆酶	1.41×10^5	0.23～0.255	10.1
越南漆酶	1.3×10^5	0.22～0.24	8.8
品　种	**扩散系数 D_{20w} $cm^2\cdot s$**	**吸收光谱中吸收峰波长 nm**	**耐热性**
中国漆酶	3.57×10^{-7}	617,280	50℃失活
越南漆酶	3.9×10^{-7}	609,280	50℃失活

漆酶的分子结构不详[8]，其特点是它具有蛋白质的化学性质，又有以铜为中心的能发挥催化作用的活化中心，因而漆酶又不同于其他蛋白质。在每一个分子中有 4 个 +2 价的铜离子，它们与蛋白体形成了 3 个独特的活化中心，即 I 型 Cu(Ⅱ)、Ⅱ型 Cu(Ⅱ) 和Ⅲ型 Cu(Ⅱ)（一个双核交换的铜型铜对）。在漆酶的高分子蛋白质中，氨基酸的侧链都是定向排列的，非极性基朝向“油相”(漆酚)，极性基朝向水相，构成一个分子内的疏水区和亲水区。I 型 Cu(Ⅱ) 存在于疏水区，与漆酚环状物紧密结合而发生催化作用。此环状物是由侧链的疏水性和邻位二元酚的氢键的作用而形成的，结构为  。Ⅱ型 Cu(Ⅱ) 和Ⅲ型 Cu(Ⅱ) 存在于亲水区，Ⅲ型 Cu(Ⅱ) 与空气接触，对氧发生催化作用。

漆酶催化作用开始时，首先在疏水区，Ⅰ型Cu(Ⅱ)在Ⅰ型Cu(Ⅰ)的协同下将漆酚激化，从漆酚的邻二酚上获得2个电子，并立即转移给Ⅱ型Cu(Ⅰ)（Ⅱ型Cu(Ⅰ)是联合两个电子的接受体），然后再迅速转向另一个漆酚分子环状物，Ⅰ型Cu(Ⅱ)和Ⅱ型Cu(Ⅱ)再分别获取一个电子并转移。这样，4个Cu(Ⅱ)接受4个电子后被还原成Cu(Ⅰ)，由氧化型漆酶转化成还原型漆酶，环状漆酚分子失去电子后成为漆酚醌。



（氧化型漆酶）



（还原型漆酶）

完全还原了的漆酶已无氧化能力，但却有极强的还原性，能迅速地与氧反应，恢复原有的氧化能力：

$$4Cu(Ⅰ)+O_2+4H^+ \xrightarrow{H_2O} 4Cu(Ⅰ)+2H_2O$$

（还原型漆酶）　　（氧化型漆酶）

漆酚的氧化是漆酶的直接参加下发生的，并非氧的作用。但漆酶氧化能力的恢复是不能离开氧，并在有水存在的条件下进行。

关于漆酶对生漆成膜的催化作用机理仍在研究中，上述解释仅是较完整的一例。

漆酶的活性是决定生漆自然干燥速度的重要因素，除受其结构（如含铜量）的影响外，也与温度、pH及可使它中毒失活物质的存在有关。

漆酶活性与温度的关系如果绘成曲线，多呈现双峰，生漆品种不同，峰高及其出现的位置也不同。例如，赫章大木漆，从10～30℃漆酶的活性由高到低，30～45℃呈上升趋势，达到活性最高点以后又逐渐降低，到65℃降到最低点。

漆酶发挥活性的最适宜的pH因底物（漆酶的作用对象，如漆酚可认为是漆酶的底物之一。）不同而不同。日本漆酶和中国漆酶的活性范围是pH＝6～9，在pH＝7.5附近活性最高。越南漆树酶活性范围pH稍低。

酸、过氧化氢、氰化物、硫化氢及钾离子、钠离子的存在，均可使漆酶部分或全部失去活性。

3.4. 树胶质及水分

树胶质是生漆中溶于水而不溶于乙醇的物质，主要成分是多糖类化合物及其形成的少量金属盐。

树胶质有助于漆酚和水形成“油中水球”型乳胶体。它吸附漆酶与水一起形成水球分散于漆酚中。当水球与漆酚同时接触空气时，漆酶就开始发生催化作用。

水在生漆中占30%左右，是乳胶体的分散相。当漆酶发挥催化作用时，电子和质子的转移及蛋白体复杂的三级结构的运动，都要借助于水的作用。所以水是生漆自然干燥不可缺少的成分。

3.5. 含氮化合物

它是生漆中不溶于水和乙醇的物质，化学结构不详。元素分析结果为：C 61%～63%，H 7.2%～9.2%，N 3.1%～6.9%，灰分1.2%～3.6%。

4. 产品标准、鉴别和检测方法

4.1. 产品标准

在收购和使用生漆时，按中国传统，采用表观和简单的定量方法以评定其质量。1984年中国颁布了生漆国家标准GB 4384—84，把rhus verniciflua stokes漆树产的生漆统分为大木漆和小木漆，按传统指标和理化检验指标分4等11级，并规定一般按传统指标验收，如有异议按理化指标复验。这4等11级的传统检验指标和理化指标见表4、表5。

4.2. 传统检验方法[9]

检验项目有：煎盘分数、色泽、转艳、气味、米星、丝路、含渣等。

煎盘分数　是简单的测定固体分的方法，也是传统质量鉴别的重要指标。其方法为：在专用煎盘上准确称取试样5g，于酒精灯上煎熬，初起大泡，后起小泡，继而现絮绒花，最后当絮绒花中出现清油时，迅速旋转煎盘，直至冒青烟、泡消失时，离火，称重。煎后重与样品重的百分比即为煎盘分数。

在确定生漆等级时，还要参照观察指标。

色泽及转艳　新鲜生漆的本色为乳白色或略带黄相的乳白色，与空气接触后渐渐转变成金黄、赤黄、血红、紫红色，最后变成黑褐色或纯黑色，优质漆转色速度快。

气味　生漆的气味可以判断它的好坏和新陈。大木漆有酸香味者、小木漆有微酸清香味者为好；气味太淡则较次；太陈的漆往往带有腐败的臭味。

米星　又称米心，指生漆中含有的一种白色形如碎米的粘稠物，搅拌后可破碎成白色线条、频繁搅动则消失，放置数日后又恢复原状。以出现米星明显者为优质漆。

丝路　用工具挑起漆液，如呈丝条状流下，丝条细长，断头处回缩有力，有如钩状者是质量好的漆。这种漆如滴到生漆的液面上；会立即出现小旋涡并很快平复。

漆渣　未经过滤的生漆被挑起来，如果漆和渣可以分辨清楚，则表明此漆没有或没有完全腐败，如果漆和渣已难以分清，则此漆是腐败的陈漆。

表4 传统检验指标

分类	等级		品质规格标准							
			煎盘分数,%	色泽	转艳	气味	米星	丝路	含漆量,%	
									茧子	刷子
大木漆	特	1	79以上	本色	循序渐变层次分明	酸香味浓	明显	丝条细长回缩快	3	5
		2	77～78							
		3	75～76							
	一	1	73～74	本色	循序渐变层次分明	酸香味较浓	明显	丝条较细长回缩快	3	5
		2	71～72							
		3	69～70							
	二	1	67～68	本色	循序渐变层次分明	酸香味淡无异味	较明显	丝条较短回缩较慢	3	5
		2	65～66							
		3	63～64							
	三	1	61～62	本色	先快后慢	酸香味淡无异味	一般不明显	丝条粗短似缩非缩	3	5
		2	59～60							
小木漆	特	1	84以上	本色	转艳一般	有酸香味	较明显	丝条细长回缩快	3	5
		2	82～83							
		3	80～81							
	一	1	78～79	本色	转艳较慢	有酸香味	较明显	丝条细长回缩快	3	5
		2	76～77							
		3	74～75							
	二	1	72～73	本色	转艳慢	酸香味淡	不明显	丝条较短回缩慢	3	5
		2	70～71							
		3	68～69							
	三	1	66～67	本色	先快后慢	酸香味淡	不明显	丝条粗短似缩非缩	3	5
		2	64～65							

注：由于各地漆树品种和生长环境不同，生漆贮存期不一，以致生漆的性状特征只能大同小异。因此，应以煎盘分数为主，参考其他特征确定等级。

表5 理化指标

分类	等级		化学成分			物理性能	分类	等级		化学成分			物理性能
			漆酚总量%	加热减量%≤	含氮物与树胶质%	表干时间h≤				漆酚总量%	加热减量%≤	含氮物与树胶质%	表干时间h≤
大木漆	特	1	69以上	25	6～14	3	小木漆	特	1	74以上	20	6～14	4
		2	67～68	25	6～14	3			2	72～73	20	6～14	4
		3	65～66	25	6～14	3			3	70～71	20	6～14	4
	一	1	63～64	31	6～14	3		一	1	68～69	26	6～14	4
		2	61～62	31	6～14	3			2	66～67	26	6～14	4
		3	59～60	31	6～14	3			3	64～65	26	6～14	4
	二	1	57～58	36	6～14	3		二	1	62～63	32	6～14	4
		2	55～56	36	6～14	3			2	60～61	32	6～14	4
		3	53～54	36	6～14	3			3	58～59	32	6～14	4
	三	1	51～52	43	6～14	4		三	1	56～57	38	6～14	5
		2	49～50	43	6～14	4			2	54～55	38	6～14	5

4.3. 理化检验方法

国家标准 GB 4384—84 规定了生漆的理化检验方法。

4.3.1. 漆酚总量的测定

漆酚总量的测定采用分光光度法，分以下两步。

(1) 准备工作

a. 标准溶液的配制 浓度为 0.2g/L 的饱和漆酚乙醇溶液；

b. 发色溶液的配制 将 25mL 1.6%的三乙醇胺无水乙醇溶液移入 100mL 容量瓶中，用无水乙醇稀释至刻度；

c. 绘制工作曲线 以移液管取标准溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5mL，分别盛于 10mL 容量瓶中，各加入发色溶液 4mL，用无水乙醇稀释至刻度。放置数分钟后，于 1cm 比色皿中在分光光度计 625nm 波长处，以无水乙醇为空白，测定吸光度。以标准溶液的 mL 数为横座标，测得的吸光度为纵座标，绘成工作曲线。

(2) 测定步骤 准确称取 0.2000～0.4000g 生漆，立即加入无水乙醇溶解，过滤，把滤液和洗涤滤渣的洗液收集到 50mL 容量瓶中，以无水乙醇稀释至标线。用移液管取其 2mL，放入 10mL 容量瓶中，加入发色溶液 1mL，以无水乙醇稀释至标线。放置数分后注入 1cm 比色皿，以无水乙醇为空白，于分光光度计 625nm 波长处测定吸光度，用工作曲线查出对应的漆酚含量。计算公式如下：

$$\text{漆酚含量},\% = \frac{dV}{mK} \times 100$$

式中 d——标准溶液每 mL 含漆酚量，mg；

V——根据试样吸光度从标准工作曲线上查出漆酚含量，mL；

m——试样质量，mg；

K——试液取样比例 (2/50)。

过去多采用氢氧化钡标准溶液滴定法，但滴定终点不易辨认；也有使用醋酸铅使漆酚沉淀，然后测定漆酚铅盐重量的分析方法。

4.3.2. 加热减量的测定

准确称取 1.000～1.300g 生漆于烧杯中，于 105～110℃恒温干燥箱中烘 1h，取出置于干燥器中冷却 30min，称重。减少的重量即为加热减量，以占样品重的百分数表示。

加热减量基本上可代表生漆中的水分。

4.3.3. 树胶质的测定

在烘去水分的样品中加入无水乙醇将漆酚溶解，过滤，洗涤，把留在滤纸上的无漆酚的不溶物以 90℃热水洗 4～5 次，洗涤液收集在蒸发皿中，加热蒸发水分，于烘箱中烘干，蒸发皿中的残留物即为树胶质，其重量与样品重量的百分比就是其含量。

4.3.4. 含氮化合物的测定

将测定树胶质时已用热水洗过的滤纸上的不溶物烘干，称重，滤纸的增重与样品重的百分比即为含氮化合物的百分含量。

5. 性能及加工

5.1. 性能概述

生漆漆膜坚韧耐久，富有光泽，色彩庄重典雅，是良好的装饰涂料。历史上，中国和日本等国的木结构建筑、家具木器、祭祀用品及餐具茶具等都以涂装生漆为贵。

生漆漆膜耐水、耐油、耐土壤和耐化学介质的腐蚀，其耐蚀性能见表 6。电绝缘性好，击穿强度达 50～80kV/mm，即使长期浸水后仍能保持 50kV/mm 以上。从 50 年代起，生漆已在工业上获得了广泛应用。

表 6 生漆涂层的耐蚀性能[10]

介质名称	浓度，%	温度，℃	耐蚀性评价
盐酸	任意	沸点	耐
硫酸	<80	室温	耐
	<70	100	耐
硝酸	<20	室温	耐
磷酸	<40	沸点	耐
	<70	80	耐
氟硅酸	9	80	耐
甲酸	80	室温	耐
氢氧化钠	<1	室温	耐
氢氧化铵	<28	室温	耐
氯化钠	饱和	室温	耐
氯化钙	饱和	室温	耐
氯化铵	任何	室温	耐
漂白粉溶液	饱和	室温	耐
湿氯气	浓	室温	耐
二氧化硫	饱和	室温	耐
硫化钠	饱和	室温	不耐
明矾	饱和	室温	不耐
氧化氮		室温	耐
汽油		室温	耐
乙醇		室温	耐
氢氧化钠	10	室温	耐
醋酸	10	50	不耐
苯		45	不耐
乙醇		45	不耐

生漆的不足之处有：常温干燥条件苛刻，需要一定的

温度和湿度，烘干的时间也较长；漆膜颜色较深，难以配成浅色漆，装饰性不免单调；漆膜对金属的附着力欠佳，柔韧性和抗冲击性不足；耐碱性较差，对氧化性酸的抵抗力低；耐候性较差；作业中常使人皮肤过敏，产生皮疹。

5.2. 传统的生漆加工精制产品

传统的生漆加工精制产品，品种很多，名称也不统一，工业生产的品种约20余种，大致可分为生漆加工漆和油改性生漆。

5.2.1. 生漆加工产品

指加工方法简单，大部分不加入其他物质进行改性的品种。

(1) 简单加工产品 将生漆过滤净化，称为净生漆，它可以直接使用，也可以制成调灰漆、嵌面漆、毛生漆、揩漆等。适于打底，一般装饰和配合填料作为防蚀涂料。

(2) 聚合生漆类 将净生漆加温，不断翻动，脱去部分水分，并使漆酶活化、漆酚部分聚合，加入少量溶剂后再细滤，得产品。

该类产品干燥快、漆膜光亮，透明度好。品种有：透明推光漆、快干推光漆、提庄漆等。

快干推光漆是把100份大木漆过滤，加入10～30份水，在转盘中晾制，然后日晒脱去部分水、细滤后包装。

该漆表干2～3h，实干24h，漆膜在常温下耐25%盐水、汽油及50%硫酸均超过1年。可作为漆器的第二道漆，涂饰缝纫机台板、漆筷等，也用作防蚀涂料。

提庄漆（聚合生漆）是把大木漆和小木漆按重量70∶30～30∶70比例混合，过滤，在阳光下晒制（或加温到40～48℃），8～10h后进行细滤即为成品。

该漆用作脱胎漆器推光面揩光，也作为防海水腐蚀涂料。

中国生产的漆酚树脂漆的加工原理与聚合生漆相似，加入少量二甲苯稀释。广泛用于化工和化肥设备、石油贮槽、地下管道的防蚀。与少量胡麻油配合可作为较好的装饰涂料。

5.2.2. 油改性生漆（油基生漆）

将净生漆与桐油、胡麻油或它们的聚合油配合或热炼而成。生漆精制漆（俗称国漆精制漆）油改性的较多。

油改性生漆，漆膜的透明性、光泽、柔韧性和配色性均好。通常所说的广漆、赛霞漆、龙罩漆、朱合漆、透明金漆、黑色明光漆等品种，均属此类。

广漆（赛霞金漆）是将净生漆65.6份与精炼熟桐油33.4份，或净生漆50份与紫坯油（把过滤生漆原料时得到的漆渣放入桐油中，浸泡数月后再与桐油一起熬炼，过滤而得，颜色紫红。）50份混合均匀，细滤后包装。

漆膜有较好的耐水、耐光性，用以涂饰家具、居室和车船内部装饰，效果良好，也用于制造漆器等工艺品。

朱合漆（透明推光漆）是将净生漆与胡麻油按重量(80～85)∶(20～15)的比例配合，经细滤即成。

主要用途是涂饰木器家具、高级木器装饰品贴金工艺、罩光用，纺织纱管专用漆等。

黑油基生漆（黑色明光漆）是按重量将净生漆100份、松节油15份、胡麻油15～20份、顺丁烯二酸酐树脂10份混合，过滤，加入适量漆酚铁盐着色剂，晒制以脱去部分水分并使部分漆酚氧化聚合，细滤，包装。

漆膜黑色纯正，光亮如镜，保光性好，硬度高。用于制造漆器制品、涂饰高级家具、屏风及纺织纱管。

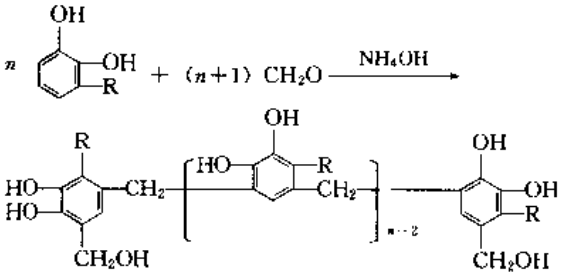
6. 化学改性

漆酚分子上有两个酚羟基和一个不饱和脂肪族长链，由于受酚羟基的影响，苯环上又有2～3个活泼氢。因此，漆酚能参与许多化学反应，同时，又因它能与多种树脂混溶，所以生漆改性的途径很多，有利于改善其不足或赋予它以新的功能。

但是，截止目前为止，工业化生产的生漆化学改性品种尚很少见，大部分仍处于研究开发阶段，各种化学改性方法的反应机理，有的可以基本肯定，有的还需进一步论证。

6.1. 漆酚缩醛类涂料

漆酚与甲醛在氨水催化下能发生如下缩醛反应：



$+ (n-1)\ H_2O$

(1) 漆酚缩甲醛涂料[11] 将漆酚与甲醛按摩尔比1∶(1～0.9)配合，以氨水为催化剂，在二甲苯溶液中于90℃反应一段时间后，再在130℃反应，回流脱水，当反应物胶化(150℃)时间达20～30s时，冷却，过滤，即得成品。根据需要胶化时间指标可变动。

该漆表干仅需20min，实干在16h之内，如果通空气氧化处理，干燥更快。

此涂料的防腐蚀性能与生漆相同，有工业品出售，主要用作防蚀涂料，也作为其他改性品种的半成品。

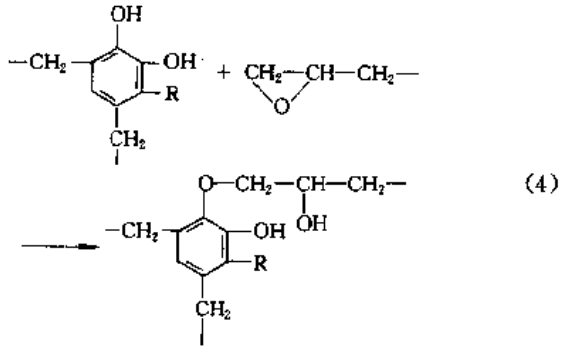
(2) 漆酚缩糠醛涂料[12] 以漆酚100份、糠醛33份混合，7份氨水为催化剂，在甲苯或二甲苯溶液中缩

聚，反应条件与漆酚缩甲醛相似。

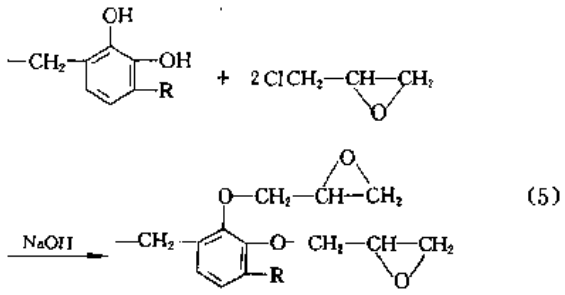
漆酚缩糠醛树脂配合以瓷粉、辉绿岩粉、石墨粉等，可制成防蚀涂料。该漆漆膜对70%以下的硫酸、40%以下的磷酸、89%以下的醋酸、饱和食盐水、有机溶剂等均有良好的化学稳定性，耐温性优于生漆，在250～260℃下50h后，耐冲击性仍能通过30～40cm（即在冲击实验器上，1kg重锤从30～40cm高度落下，漆膜完好）。

6.2. 漆酚缩醛环氧类涂料[13,14]

为了改进生漆的耐碱性并消除生漆对人体皮肤的致敏性，把漆酚缩醛化合物与含有环氧基的化合物反应，示意反应为（4）、（5）。



(4)



(5)

（1）漆酚缩醛环氧树脂涂料　将100份漆酚缩甲醛（漆酚与甲醛摩尔比为1∶0.7）、100份E-20环氧树脂、100份二甲苯和37份丁醇混合，在回流下反应，待粘度合格时，加入磷酸（约占成品量的5%）和少量二甲苯，再反应1h，冷却、过滤，即得成品。使用磷酸能够促进漆酚缩甲醛分子上的羟甲基丁醚化，以利于树脂的贮存稳定性。

该漆实干时间为24h，烘干条件是：120℃，2h，或180℃，40min。涂层对滴滴涕、敌百虫、敌敌畏、石硫合剂等农药十分稳定，耐碱性优于生漆，在室温下耐5%～40%氢氧化钠溶液的腐蚀。

主要用途是作为农药器械、化工设备、石油管道和贮罐内部的防腐蚀涂料。

反应式（2）所得的环氧化树脂，可配制浅色漆、对各种浓碱抗蚀性好，但耐水性不佳。

（2）漆酚环氧酯涂料　漆酚与顺丁烯二酸酐的共聚物以环氧树脂酯化合而得，漆膜附着力和耐水性好，多用做防锈底漆。

6.3. 漆酚乙烯类涂料

利用漆酚缩聚物与乙烯基类树脂的良好相容性，将二者以不同比例混配，使乙烯基类树脂漆的耐蚀性能、硬度、对金属附着力和施工性能得到改进。

例如，100份聚氯乙烯树脂、聚醋酸乙烯树脂或氯乙烯-醋酸乙烯共聚树脂与20～70份漆酚缩聚物配合，可制成自干的改性乙烯类涂料。

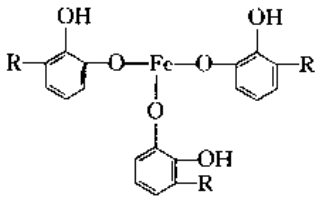
也可以利用漆酚与苯乙烯等不饱和单体的共聚反应制得新的树脂和漆。

例如，以氯化锡为催化剂，漆酚与苯乙烯共聚，制成耐酸涂料，可耐沸腾的10%硫酸、35%～38%的盐酸。

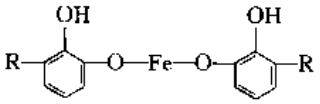
6.4. 漆酚元素有机化合物

漆酚分子上的酚羟基与金属离子反应，可以得到含有金属元素的漆酚化合物。它们的耐温性、耐水性、耐碱性和电绝缘性都优于生漆。不同金属的漆酚元素化合物，其颜色也各异，利用其色彩可提高装饰性。

（1）漆酚有机铁化合物　漆酚与醋酸铁或氢氧化铁在一定温度下反应，得到漆酚铁盐，化学结构式可能如下[15]：



如果与亚铁离子反应，生成物则为：



漆酚有机铁化合物具有纯正的黑色，可作为多种涂料的着色剂；另外，它所形成的漆膜坚硬、黑亮，有独特的美感，在工艺品上应用广泛。

制造含漆酚有机铁化合物涂料的方法是：把漆酚铁盐混溶到其他树脂中去；或先制成含漆酚的树脂，然后再与醋酸铁或氢氧化铁反应，在树脂的结构中含有漆酚铁化合物。

例如在合成油改性醇酸树脂的反应中加入漆酚，均匀混合后加入有机酸铁或氢氧化铁，继续反应，直至达到合格的粘度和酸价，降温，过滤，即得黑色烘干醇酸漆料[16]。

又如漆酚（或与少量苯酚混合）的缩醛物与苯乙烯共聚，然后加入环氧树脂，最后调入漆酚铁化合物。所制成的黑漆，比生漆干燥快、耐冲击性和附着力均好。

(2) 漆酚有机硅化合物　烷基氯硅烷、烷基烷氧基氯硅烷等硅单体在低温下与漆酚反应，可以得到漆酚有机硅单体或缩聚物，含漆酚的树脂也可以发生上述反应，引入 Si—O 键。

以有机硅改性的漆酚树脂，漆膜的耐温性、耐水性和电绝缘性有较大的提高。

(3) 漆酚有机钛化合物　漆酚和漆酚树脂与四氯化钛、钛酸酯反应，生成红褐色的漆酚有机钛化合物，它们的性能与漆酚有机硅相似。

福建师范大学高分子研究所研制出漆酚钛螯合高聚物[17]，以它为基础的防腐蚀涂料 UTJ-1 和 UTJ-2，耐强酸强碱的腐蚀，在 320℃熔融的氢氧化钠中 5h，漆膜无变化，在 80℃的 5%氢氧化钠、70%硫酸中 8000h，也十分稳定，用 120"汽油浸泡 5 年以上漆膜不溶解不膨胀。

7.　对人体的致敏作用

大多数人，第一次接触生漆，会引发过敏性皮炎——漆性皮炎，俗称漆疮、漆咬等。

7.1.　致敏的症状

漆性皮炎初起时，皮肤红肿，微痒，继而出现红疹，奇痒难当，有的患者皮肤上生痘状水泡，常因搔痒抓破皮肤引起交叉感染。最易发生皮炎的部位是面部、双手、手腕、大腿内侧和泌尿器官附近。严重的患者头部肿胀，甚至"面目皆非"。由于肿胀和奇痒，患者休息和睡眠不好，烦躁不安，有头晕、无力和食欲不振等症状。

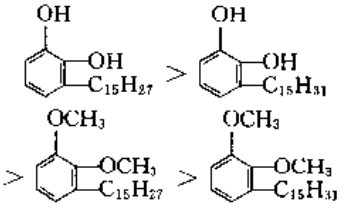
一般 3～7 天后症状开始缓解，消肿，皮肤松弛，有的人皮肤有碎屑脱落。大部分患者 10～15 天可完全痊愈。没有发现对内脏器官的损害，不会有后遗症。

对生漆的敏感程度因人而异，多数人第二次过敏的症状较第一次轻，以后逐渐获得免疫能力。

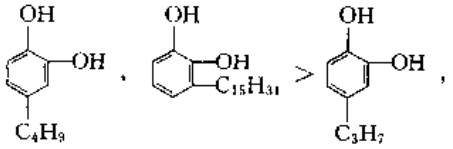
7.2.　生漆中的致敏成分

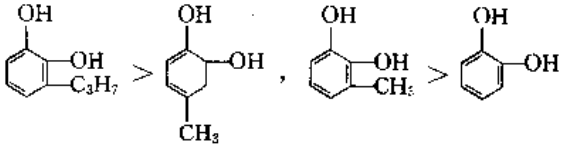
漆酚是公认的致敏物。邻苯二酚母体结构配合不饱和脂肪族长链的化合物，很多是药物过敏源。但漆酚氧化聚合后则不再有致敏性。

漆酚及其衍生物的致敏性比较如下[18]：



邻苯二酚衍生物之毒性比较如下：





从上述比较可以看出：苯环上有侧链者较无侧链者毒性大；侧链不饱和程度大者较饱和者毒性大；侧链长者较短者毒性大。

漆疮可能是酚羟基与皮肤蛋白质中的氨基酸反应形成加成物的结果。

关于生漆中的挥发成分是否有致敏性的问题，目前尚无定论。真岛利行试验认为，生漆的挥发成分，甚至将生漆加热到 150～200℃蒸发出来的气体，都不是致敏物。但是却不能解释未直接接触生漆，甚至仅路过生漆作业现场的人也罹致过敏性皮炎的事实。

所以，漆疮很可能是漆酚和其他成分综合作用的结果。

7.3.　漆性皮炎的防治

由于生漆致敏的原因复杂，关于漆疮的防治，无论传统的或现代的疗法都只能是一种消极的措施，如尽量避免作业人员直接接触生漆；使患者加强新陈代谢、镇静、增加营养以使症状缓解等方面入手。

预防方面的要点：

a. 作业前把劳保用具穿戴齐全，并在不得已裸露的皮肤上涂抹植物油、氧化锌软膏等；

b. 皮肤一旦沾漆，立即以棉花蘸植物油擦净，用冷水和肥皂洗涤；可涂抹澄清石灰水，然后冲洗干净；

c. 作业过程中或结束后，即使未沾上生漆的双手，在未洗净前，不得接触身体的任何部位和皮肤，同时，作业人员应经常洗澡，勤换工作服及劳保用品；

d. 作业现场要有良好的通风和较凉爽的环境。

中医治疗方法参考以下几例。

a.《本草纲目》介绍：漆疮发，皮肤破，可将河蟹捣碎，取其津液抹患处，或用明矾水擦洗。或以韭菜捣成泥状在患处频频拭擦，若皮肤未破，可用浓绿矾水擦洗；将韭菜泥状物中加少许冰片，涂拭患处可以止痒及治疗；

b. 漆姑草，又名草儿草、地松、珍珠草等。味苦，凉性，具有散结消肿、解毒止痒功能。用全草适量，洗净捣烂后敷于患处或取汁涂擦。1h 后症状明显减轻，开始消肿，红斑缩小，连用三天即可基本痊愈；

c. 半边莲，又名细米草、急解索、半边花、长虫草等。含有多种生物碱，性平、味苦，具有清热解毒、散结止血、利尿消肿功能。

取全草适量，洗净捣烂，用纱布绞压取汁涂于患部。若疮面已抓破流水，可在鲜草中加少许食盐，捣烂后取汁涂之，患部有刺激感，无副作用。

西医疗法有以下几种：

a. 内服药 可的松、扑尔敏、苯海拉明等；

b. 外敷药 可的松、强的松、醋酸地塞米松、新棓溜油软膏，湿敷3%～5%硼砂水；

c. 静脉注射 5%氯化钙、10%葡萄糖、0.25%普鲁卡因等。

漆疮发作期应忌辛辣食物、浓茶、烟酒等，多食水果、蔬菜和富维生素C的食物。

8. 生产及应用状况

中国漆树分布的地域很广，遍及全国22个省（区），以陕、鄂、川、滇、黔、甘等6省最为集中[19]。据不完全统计，1980年前后已有4.1亿株。目前产漆的县大约有500多个，产量较大的有80多个，重点产区在秦岭、武陵山、武当山、巴山和乌蒙山地区，中国生漆产地见表7。

表7 中国生漆产区（县）

省	县(市) 名
陕西	安康、岚皋、平利、镇坪、商南、宁陕、紫阳、南郑、留坝、宝鸡、西乡、周至、陇县、凤县、佛坪、太白、柞水、洋县、宁强、旬阳、长安、汉阴、镇安、户县、石泉、略阳、白河
四川	城口、巫溪、北川、酉阳、平武、南江、广元、石柱、茂县、万源、武隆、彭水、开县、叙永、芦山、古蔺、旺苍、奉节、云阳、巫山、青川、黔江、兴文
湖北	竹溪、房县、竹山、利川、恩施、建始、巴东、宣恩、咸丰、鹤峰、英山、罗田、蕲春、浠水、长阳、五峰、神农架、十堰市
贵州	大方、金沙、毕节、赫章、纳雍、黔西、桐梓、织金、德江、务川、余庆、凤冈、松桃、黄平、岑巩、天柱、清镇、息烽、普定、贞丰、安顺、正安、道真、习水、绥阳
云南	镇雄、彝良、大关、威信、碧江、维西、巧家、兰坪、丽江、泸水、宣威、师宗
甘肃	文县、康县、两当、天水、成县、宕昌、徽县、武都、西和
河南	西峡、卢氏、栾川、嵩县、内乡、鲁山
湖南	龙山、安化、常宁、城步、攸县、花垣、石门、凤凰、长沙
江西	修水、宜春、玉山、万载、彭泽、上饶、遂川、广丰、南城、萍乡、景德镇市
安徽	太湖、金寨、舒城、霍山、宁国
浙江	建德、余杭、诸暨、天台、安吉
山西	阳城、绛县、左权
河北	武安、邢台
广西	资源、龙胜
福建	浦城、建瓯、连城

生漆的生产受地理环境和气候的影响，产量经常波动，又因分散作业，产量难以统计准确，1982年产量约为2900～3000t，出口量约400t，近年产量增长较快，1990年前后已达到年产4000t的规模。

日本的生漆生产，在历史上曾有过鼎盛时期，1877年达到过740t，以后虽有起伏，但总的趋势是急骤下降，目前年产仅1～5t，主要产地在九州、四国、中国等地。日本是最大的生漆进口国，历史上1936年进口量高达1745t，近年来每年也进口400余t，其中80%来自中国。

中国生漆的主要用途是制造漆器、雕漆、镶嵌制品等工艺美术品，其次是涂饰木器家具和生活用品。生漆及其改性制品在工业方面的用途正在不断地扩大。纺织厂的木质纱管涂以精制生漆，在$(1.6\sim1.8)\times10^4$r/min的条件下使用，由于漆膜耐磨、耐热、抗湿，纱管不易变形，经久耐用。平均每20000支纱管用生漆10t，但近年来以塑料纱管代替木纱管发展迅速，生漆在这方面的用量急剧下降。生漆的漆膜有良好的耐腐蚀性，对无机酸、盐、海水和土壤的侵蚀有很好的抵抗力，所以生漆及其改性制品在石油化工的某些设备、贮罐、管道和地下工程上作为防腐涂料有广泛的应用。一些化学方法改性生漆的应用还在不断地开发中，例如有机硅漆酚树脂、漆酚缩糠醛树脂用于采油管内壁防止结蜡堵塞取得了较好的效果。

生漆在中国市场的应用份额约为：漆器工艺品25%～27%，木器家具28%～30%，纺织工业3%，其他40%。出口量占收购量的1/4～1/5，90%出口到日本，少量出口到香港和东南亚地区[20]。

在日本生漆的消费比例为：漆器80%，佛龛和祭祀用具6%，木船0.5%，印染和漏花纸版8%，金银丝0.6%，渔具0.2%，建筑3%，木屐0.2%[21]。

泰国的地理位置和气候条件适宜漆树生长，主要树种有泰缅漆树（*melanorrhoed usitata*）和越南漆树（野漆树，*rhus succedaned*），生漆质量不如中国和日本。每年生漆用量约为150～200t，大部分靠进口，主要用于漆器、家具、雨伞及日用品。

越南、缅甸均有生漆生产，多为分散粗放作业，产量不多。

参考文献

[1] 熊野鶏從，高分子，28(12)，871(1979).

[2] 杜予民，“大漆的研究与应用”，载于《中国涂料工业四十年》，149 页，化学工业部涂料工业科技情报中心站，常州，1990 年。
[3] 蒋百全，《涂料工业生产技术经验(一)》，29～43 页，化学工业出版社，北京，1960 年。
[4] 温远影，中国生漆，3(2)，15(1984)。
[5] 《涂料工艺》，第一分册，194～200 页，石油化学工业出版社，北京，1976 年。
[6] IUPAC-IUB Commission of Biochemical Normenclature (Enzyme Normenclature) Elservio, Amsterdam, p. 106, 1972.
[7] IUPAC-IUB Commission of Biochemical Normenclature (Enzyme Normenclature), Academic Press, New York, p. 104, 1979.
[8] 袁筱昆，中国生漆，3(1)，34～38(1984)。
[9] GB 4384—84.
[10] 杨和永编，《大漆施工经验》，19 页，化学工业出版社，北京，1986 年。
[11] 曾维聪、王受谦等，化学工业，(1)，26～32(1958)。
[12] 全国化工防腐蚀会议秘书组，《漆酚》，2～4 页，化学工业出版社，北京，1960 年。
[13] 特許公報　昭 32—6142(1957)。
[14] 同[5]，214～218 页。
[15] 同[5]，220～221 页。
[16] 特許公報　昭 32—541(1957)。
[17] 胡炳环，中国生漆，7(1)，43(1988)。
[18] 同[5]，223 页。
[19] 同[2]，144 页。
[20] 同[3]，148 页。
[21] 吴伟忠，中国生漆，2(2)，28(1983)。

基本参考文献

1. 甘景镐著，《生漆的化学》，科学出版社，北京，1984 年。
2. 松井悦造著，《漆化学》，日刊工業新聞社，東京，昭和 38 年。
3. 化学工业部华北设计研究分院编，《涂料工业生产技术经验(一)》，化学工业出版社，北京，1960 年。
4. 《涂料工艺》，第一分册，新一版，化学工业出版社，北京，1985 年。
5. 中国生漆，1～8 卷，(1982～1989)。
6. 曾维聪、王受谦等，《中国天然漆的研究》，第一报，第二报，化学工业部沈阳化工综合研究所，1955～1957 年(内部资料)。

shengse wuzhi

生色物质 Chromogenic Material

樊美公 中国科学院感光化学研究所

1. **光致变色材料** …… 283
1.1. 有机光致变色材料 …… 283
1.1.1. 变色原理 …… 283
1.1.2. 反应类型 …… 285
1.1.3. 应用前景 …… 287
1.2. 无机光致变色材料 …… 287
1.2.1. 变色原理 …… 287
1.2.2. 光致变色玻璃 …… 288
1.2.3. 其他无机光致变色材料 …… 289
1.3. 光致变色复合材料 …… 289
2. **电致变色材料** …… 291
2.1. 无机电致变色材料 …… 291
2.2. 有机电致变色材料 …… 292
2.2.1. 紫精类和亚甲蓝 …… 292
2.2.2. 导电高聚物类 …… 292
2.3. 复合电致变色材料 …… 293
3. **热致变色材料** …… 293
3.1. 有机可逆变色体系 …… 293
3.2. 无机可逆变色体系 …… 294
3.3. 热致变色荧光材料 …… 295
3.4. 不可逆热致变色温度指示涂料 …… 296
参考文献 …… 296

生色物质又称生色材料。生色材料种类很多，本文仅就光致变色、电致变色和热致变色材料进行论述。

1. 光致变色材料

光致变色是一种化学物理现象，一个体系吸收光子之后发生颜色变化。这种现象也可定义为，一个体系的化学物种吸收光子之后可变化到另一种状态，这种状态同起始物种具有不同的吸收光谱，这一反应是可逆的。这种定义并没有涉及到正向和逆向的反应速度，可逆一词并不包括无限慢的可逆反应，在这当中光解生成的物质比起始物应该是热力学上稳定的物种。硝酸银的光分解是一个不可逆光化学反应的例子，结果却引起了颜色的变化，它并不属于本文要讨论的光致变色范畴。一个化学体系可以是一个分子、离子或者是一个俘获电子或空穴，也可以是两个以上的化学物种。根据光致变色的定义，参与反应的化学物种在一个循环过程中包括一系列的化学反应。例如在亚铁离子存在下的亚甲蓝的光还原和其后的被空气氧化即形成一个循环，包括还原和氧化两个反应。

图1表示了光致变色材料（photochromic material）的光密度与光照时间的关系，一个体系的起始状态A的吸收系数为 α，在时间 t_1 开始光照，转变为另一状态B，其吸收系数为 β。体系的光密度以有限的速度发生变化，直至达到一个稳定值，这时的光反应和其逆过程达到了平衡，在 t_2 时间停止光照，体系的光密度则逐渐恢复到起始状态。

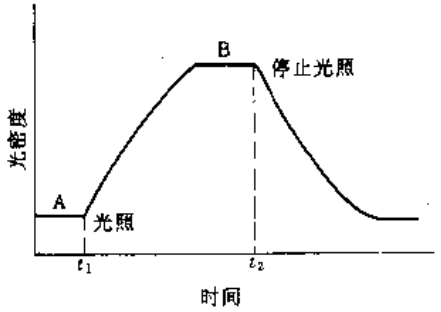


图1 一种光致变色材料在光照和停止光照时的光密度变化示意图

1.1. 有机光致变色材料

1.1.1. 变色原理[1]

光致变色现象（photochromism）是指一个化合物A，在受到一定波长的光照射时，可进行特定的化学反应，获得产物B，由于结构的改变导致其吸收光谱发生明显的

变化。而在另一波长的光照射下或热的作用下，又能恢复到原来的形式，可用方程式（1）表示：

$$A \underset{h\nu' 或 \triangle}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B \qquad (1)$$

势能曲线的变化则更形象、更直观和更本质地表达出这一光致变色过程，见图 2。

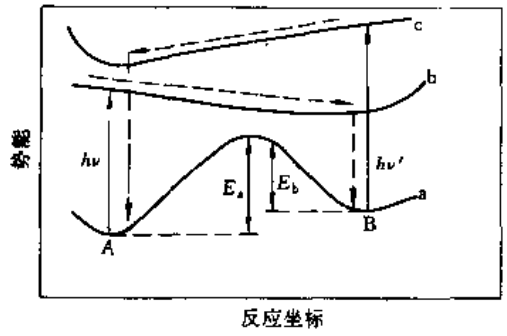


图 2 光致变色过程的势能面变化示意图

曲线 a 为其基态势能曲线，或叫做热异构化的势能曲线。化合物 A 经热活化克服势垒 E_a 的阻碍则可变为 B。反之，化合物 B 获得活化能 E_b 则又可变为 A。如果 $E_a > E_b$，则 A 在热力学上是稳定态，反之亦然。如果 E_a 和 E_b 都足够大，则有双稳态存在。曲线 b 为化合物 A 的激发态势能曲线，当化合物 A 受光（$h\nu$）激发后则可变为 B。曲线 c 代表化合物 B 的激发态势能曲线，当 B 受另一种能量的光（$h\nu'$）激发后，则又可变为 A。

图 2 是一种最简单的理想化的势能图，实际情况往往要复杂得多。光异构化反应并不都是单向的，而更多的则是双向的，即一个化合物受光激发后所形成的激发态如 A^*，A^* 既可变为 B 又可回到 A。一些光反应，在激发态的异构化中有时也存在活化能（E_a^* 或 E_b^*），不过同基态活化能相比要小得多，往往被人们忽略。

随着科学研究的深入，这一定义显然是不完全的，需要予以补充。在上述基本定义的基础上，目前在光致变色研究领域中还有以下 3 个不同的反应模式。

（1）多组分反应模式　两个（A 或 B）或两个以上（很少见）的反应组分在光的作用下产生一种或多种产物（P），这种反应也必须是可逆的，如方程式（2）所示：

$$A+B \rightleftharpoons nP \qquad n=1, 2 \qquad (2)$$

（2）环式反应模式或多稳态可逆反应模式　这类反应与前面所讨论的双稳态模式相比更有意义。在多稳态中可以通过化学或物理的方法令其中的某些特定态发生变化或稳定下来，从而研制不同的器件，这种变化可用简化式（图 3）表示。如视觉过程，就是多稳态之间变化的结果，从而感知万紫千红，给人以美的享受。

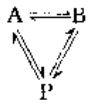


图 3 环式光致变色体系示意图

（3）多光子光致变色反应体系　有些物质在单光子作用下不发生光致变色反应，必须通过多光子激发才能实现，而有些光子由于能量上的原因不能引起反应，通过多光子的连续激发，则可实现光致变色反应。现以双光子为例予以说明（见图 4 和图 5）。

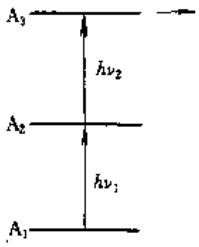


图 4 双光子三能级光致变色

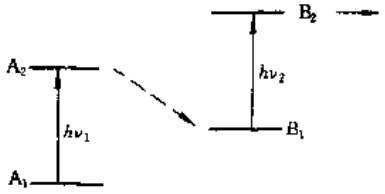


图 5 双光子四能级光致变色

图 4 涉及到双光子三能级光致变色过程。A_1 是物质的基态，A_2 和 A_3 则包含了多种情况。但至少有两点是明确的：其一，A_2 为吸光后形成的基态较高振动能级，在这个能量状态下不能发生光致变色反应，当 A_2 进一步吸收光子后，形成 A_1 的最低激发态 A_3，从而实现光致变色；其二，A_2 为吸光后形成的第一激发态，在这个水平仍不能反应，待其吸收另一个光子后，形成高级激发态 A_3，从而发生光致变色反应，这叫做高级激发态的光致变色。

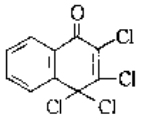
图 5 则为双光子四能级光致变色过程。A_2 可以理解为 A_1 的第一激发单重态。B_1 至少存在两种情况：其一，B_1 是 A_1 的第一激发三重态，通过 A_2 至 B_1 的系间窜跃而产生，B_2 是 A_1 的高级激发三重态，这叫做高级激发三重态的光致变色反应；其二，B_1 是 A_1 通过其最低激发态 A_2 反应生成的活泼中间体，$h\nu_2$ 激发 B_1 形成其激发态 B_2，从而实现光致变色，这叫做活泼中间体激发态的光致变色。A_2 或 B_1 在没有第二个光子作用时都可以通过放热等过程回到其原始反应物 A_1，其结果则是光能转换过

程。严格讲来，A_1 同 A_2 或 B_1 之间的分子结构，至少在电子构型上已发生了变化，其吸收光谱也将不同。

还应指出，双光子光致变色过程中涉及的两个光子，既可以是等能的，也可以是不等能的；既可以是连续的，也可以是分步的。

1.1.2. 反应类型

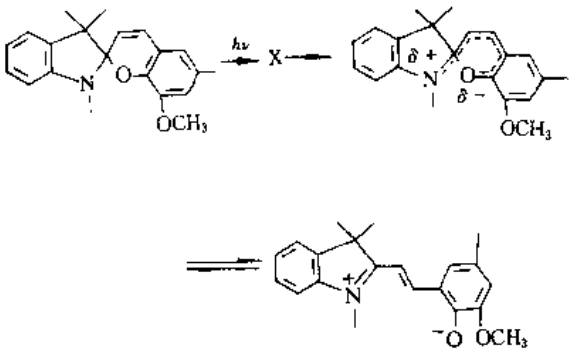
1976 年，Meer[2]首先报道了二硝基甲烷的钾盐溶液经光照射后发生颜色变化。1899 年，Marckwald[3]观察到 1,4-二氢-2,3,4,4-四氯萘-1-酮(1)在紫外光照射下能从无色变为紫色，在黑暗中又能发生相反的变化，他把这种现象称为光诱导、热力学可逆的光色互变现象(phototropy)。20 世纪 50 年代 Hirshberg 提出了 photochromism 这一术语，即光致变色现象，并指出光呈色与光源白的循环构成了化学记忆模型，在光化学信息存储方面的潜在的应用可能性。此后，人们对光致变色物质的研究兴趣才浓厚起来，大量的研究论文和专利相继出现，极大地推动了光致变色物质的研究。



(1)

有机光致变色物质按其反应机理可分为以下几类。

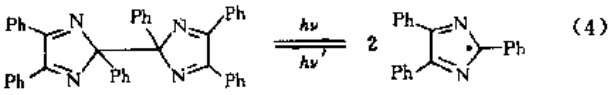
(1) 键的异裂　光致变色的螺吡喃类化合物是人们广泛研究的一类化合物。到 1969 年，对 800 多种 46 个系列螺吡喃及其衍生物的研究表明，螺吡喃的抗疲劳性差，易被氧化降解[4]。光致变色反应如方程式(3)所示。



(3)

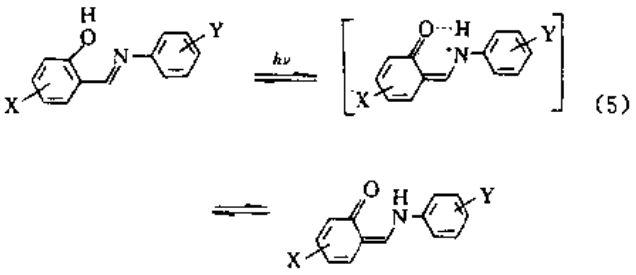
80 年代，人们对螺噁嗪类化合物进行了大量研究，实验证明，这类化合物与螺吡喃相比抗疲劳性能大大提高。研究结果还表明，这类化合物的直接光致变色过程只通过激发单重态进行，氧对反应无明显影响，这显然是耐疲劳度增加的一个主要原因。

(2) 键的均裂　六苯基双咪唑在光照下发生均裂，生成很活泼的三苯基咪唑自由基。这一光致变色产物很容易同氧结合，在氧的存在下其呈色、消色循环仅仅能往复几次。见方程式(4)。



(4)

(3) 氢转移互变异构　水杨醛缩苯胺(席夫碱，Schiff base)[5]是一类易于制备的光致变色化合物。在紫外光照射下，发生质子由氧到氮的转移而常常显示出由黄到桔红的颜色变化。此类化合物不发生光降解反应，但在室温下，在溶液中，它的光致变色产物稳定性很差，甚至只能用闪光光解技术才可观察到，是一类快速光响应材料[见方程式(5)]。



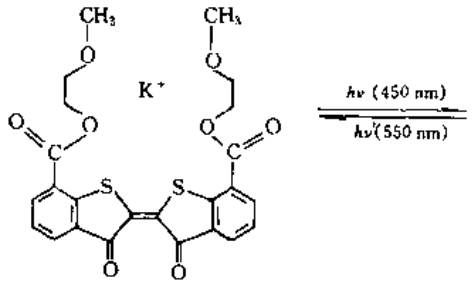
(5)

式中 X；Y 可以是 H，$-CH_3$，$-OCH_3$，$-OH$，$-NO_2$，$-N(CH_3)_2$，Cl，Br 等。

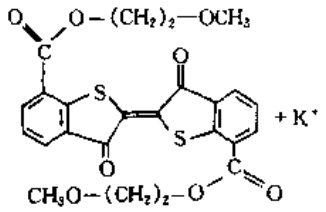
最近的研究表明，在席夫碱(Schiff base)中引入特定的取代基同样可以大大提高光成色产物的稳定性。近几年来，视黄醛类席夫碱的研究倍受人们的青睐，这主要是由于它在光计算等高技术领域中的重要应用前景[6]。

(4) 顺反异构　靛蓝类染料的可逆性好、光异构化效率高[7]。超分子化学的进展是 80 年代最突出的成就之一。这种观念在光致变色的研究中也得到了应用。顺式硫代靛蓝衍生物则可设计成一种挂式受体(exoreceptor)，金属离子如钾离子则可做为基质(substrate)，两者通过络合作用形成超分子(supermolecule)，从而获得稳定的顺式异构体络合物，当其受 450nm 光照射时，则发生顺反异构化，其反式异构体则失去同金属离子络合的能力，而反式异构体本来就是热力学上的稳定态，当其受到 550nm 的光照射时又生成顺式异构体，进而超分子复生。这样的循环可以进行多次，没有观察到副产物形成，而每

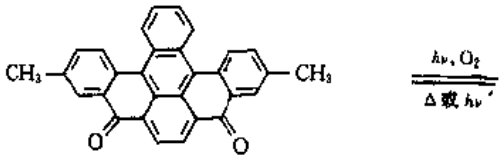
一个循环又都实现了双稳态[见方程式(6)]。



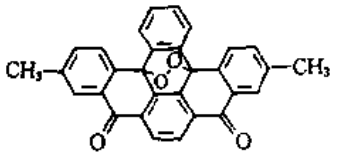
(6)



(5) 氧化还原反应 热稳定的稠环芳香化合物在光和氧作用下,亦可发生光致变色反应,见方程式(7)[8]。



(7)



(6) 顺反异构与氧化还原相结合 偶氮苯的顺反异构化早已为人们所熟知,但其顺式结构往往不稳定,不能组成双稳态,因此,利用偶氮苯顺反异构化性质研制光致变色材料受到很大限制。清水等人[9]研究了将顺反异构化与氧化还原相结合的反应过程,具备了实际应用的可能性,如图6所示。

1990年滕岛等人[10]利用同一反应原理结合L-B膜技术,制备出了多层单分子膜材料,为偶氮化合物在光信息存储领域中的应用指出了光明的前景,其最大特点是存储密度高,光响应速度快。

(7) 价键互变异构 俘精酸酐(fulgides)是这一类化合物的代表,其反应机制为周环反应,苯基取代俘精酸酐反应过程中不产生活泼的自由基、离子或偶极中间体,因此其热稳定性和抗疲劳性与螺吡喃相比获得了很大提高。

Heller等人[11]对苯基取代俘精酸酐的光致变色机理进行了深入研究。在紫外光照射下,化合物(2)顺旋闭环生成呈色的1,8a-二氢萘衍生物(1,8a-DHN)(3),而1,8a-DHN在白光照射下能发生相反的变化,其主要副反应为热对旋开环,生成底物的反式异构体(6),以及[1,5]氢迁移反应,生成1,2-二氢萘衍生物(4),且[1,5]氢迁移反应的活性能较低。环化产物(3)和(7)在氧化剂或氧的存在下脱氢生成萘的衍生物(5)。如图7所示。

(8) 有机金属络合物的光致变色 有机金属络合物的光致变色反应已经进行过深入广泛的研究,其中具有代表性的为双硫腙金属络合物,如方程式(8)所示。

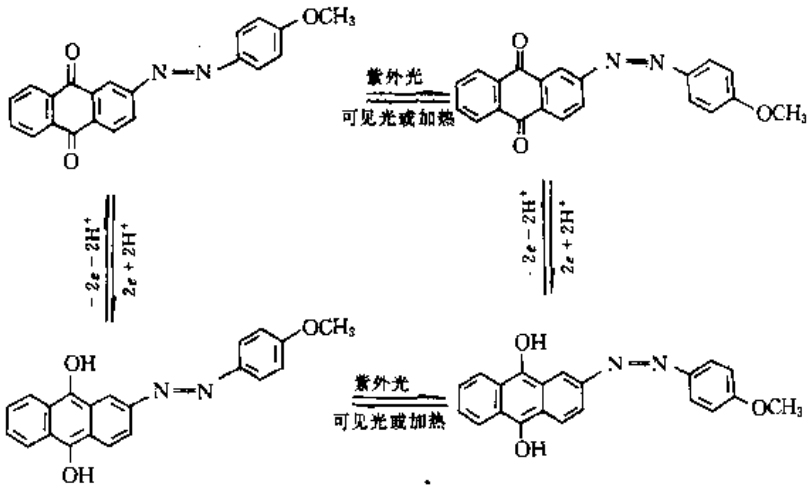


图6 偶氮苯的光异构化与氧化还原反应

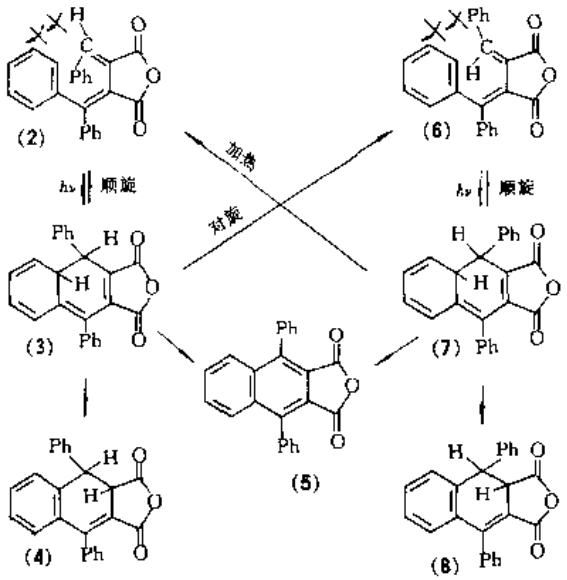
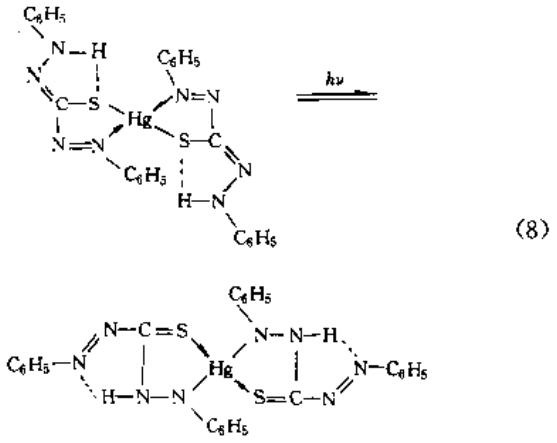


图 7　苯基取代俘精酸酐的光致变色反应及其他反应过程



(8)

1.1.3.　应用前景

具有实际应用前景的有机光致变色材料应具备以下特征：良好的抗疲劳性，可增加成色和消色的循环次数；完好的热稳定性；光敏感度高，能够快速成色和消色；光致互变的两个化合物的吸收应尽可能少地重叠，否则当变色物生成后将作为过滤器阻止光致变色反应的继续进行；在高聚物基质或无机固体中能保持其光致变色性；对特定的光盘材料而言，能否与半导体波长区 680～830nm（目前商品光盘驱动器常用的激光器，其激光发射波长为 680～830nm）相匹配和允许非（低）破坏性读出也是考察光致变色化合物性能的重要指标。

光致变色材料的应用前景非常广阔，大致有以下几方面。

（1）自显影感光胶片和全息摄影材料　利用光致变色物质对光辐射的敏感特性，可以制备非银特殊感光胶片，这种感光胶片只要经过特定波长的光照射即可“显色”，可以省去一般胶片的所有加工过程，用另一波长的光照射则可将记录的信息全部擦除，既可以满足特殊目的需要又可以反复使用，用光致变色材料制备全息胶片除省去一般胶片的加工处理之外还具有分辨率（每毫米范围内能分辨出的线条数）高等优点。

（2）光致变色信息存储材料和光盘[12]　在光致变色原理基础上研制反复使用型或叫做可擦重写型光盘的研究工作，近几年国内外都投入了大量人力物力，这是因为它做为一种信息存储材料同无机光盘相比具有五大优点：第一，存储密度高，信息容量大，信噪比大；第二，光响应速度快；第三，防污性能好；第四，抗磁性能好；第五，加工容易，成本较低。这种光盘一旦形成产业，将是对传统光盘的重大挑战。

（3）光计算　光化学双稳态可以通过光致变色反应实现，原则上可适用于 0、1 二进制运算的计算过程，因此在国内外公认的高技术项目光计算机的研制中，光致变色物质不仅在存储元件而且在运算元件中都将具有广泛应用的可能性。

（4）伪装材料　美国从 60 年代就开始了这方面的研究工作，研究的主要目的是在太阳能的作用下将暴露目标变为同环境类似的颜色，主要进行了 3 方面的研究工作：第一，变色伪装服；第二，固定工事或活动目标如坦克的伪装涂料；第三，吸收红外光的变色材料。

（5）防复印材料　随着复印技术和复印器材的发展与普及，文献资料的复制越来越容易，越方便，大大促进了信息的交流与应用，为了防止盗印保密文件或保护版权不被侵犯，则可利用光致变色原理，在制造过程中加入特定的光致变色物质，一旦复印，即可将文件破坏使之不能复印成功，或者留下特殊印记，便于事后调查发现。

（6）防护与装饰　利用光致变色材料对光辐射的敏感性，当光照射时变色形成保护层，从而隔断因直接照射而造成的伤害，如变色眼镜、防晒霜、变色玻璃等。

（7）其他方面的应用　防伪和鉴伪，在防止产品的假冒方面大有做为，可在商标印制中加入特殊的光致变色物质，一般不易发现，但用特定波长的光照射即可显影以资鉴定真伪。再如在冷藏保鲜食品的包装盒上涂上对温度敏感的光致变色物质，在低温下光照变色，如果食品一直保存在低温，在食品保鲜期内不会变色，如果冰箱失灵或保管不当则使呈色物变色，从而对食品的新鲜程度提出质疑。

1.2.　无机光致变色材料

1.2.1.　变色原理[13]

无机材料的光致变色原理与有机材料的共同之处都是基于光子诱导的物理和化学性质的改变而导致吸收光谱的变化。然而，无机材料也有自己的特点，概括起来有

3 点：首先是光诱导电子和空穴的产生，进而被介质中的某些特定组分或位置捕获；其次是产生金属或离子的价态变化，两个过程都导致新的色心(color center)的形成；第三，很多无机材料的变色性能依赖于颗粒的尺寸和晶型。铜掺杂的卤化银变色过程如方程式（9）所示：

$$[Ag^{+}(Cl,Br)^{-}]_{n}+[Cu^{+}(Cl,Br)^{-}]_{m}\longrightarrow[Ag^{+}(Cl,Br)^{-}]_{n-1}+2(Cl,Br)^{\cdot}+Cu^{2+}+Ag+[Cu^{+}(Cl,Br)^{-}]_{m-1} \quad (9)$$

紫外光照射前，Ag^{+} 和 Cu^{+} 离子在可见光区都没有吸收，一旦被紫外光照射后形成 Ag 和 Cu^{2+} 离子，则吸收可见光，发生了变色现象。

从能带理论出发，上述变色现象可由图 8 进一步得到解释。

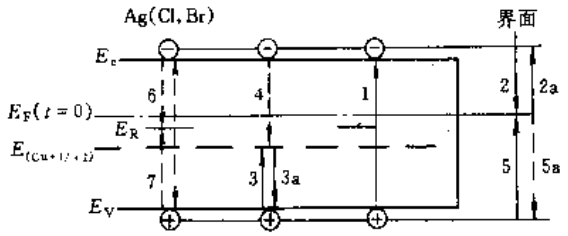


图 8 掺 Cu^{+} 卤化银颗粒光致变色过程能带示意图

E_c—导带的最低边界；E_V—价带的最高边界；

$E_F(t=0)$—光照前费米能级(Fermi-energy)；

E_R—假定的重新复合色心；

$E_{(Cu^{+1/+2})}$—铜离子+1 价到+2 价或+2 价到+1 价的变态能级

图 8 给出了在一个卤化银颗粒内或颗粒与基质之间的界面上发生的几个过程。在暗中或紫外光照射的开始，费米能级处在价带和导带之间，假定卤化银颗粒是 n 型导体，随着光照时间的增加，越来越多的电子由价带转移到导带(过程 1)，所产生的自由电子在导带上，而自由的空穴则留在价带止。光产生的电子和空穴可以复合或将其能态通过声子转移到其他粒子或晶格，E_R 是假定的通过过程 6 和过程 7 而形成的重新复合色心。假定有电荷载体存在，这种再复合过程非常有效。然而在+1 价铜离子(Cu^{+})掺杂的卤化银颗粒中，这种再复合色心的形成则不容易，因为光生空穴被 Cu^{+} 离子捕获(过程 3)，卤化银颗粒和基质之间的界面则成为光生电子的陷阱(过程 2)，这种电子遇到银离子则使其还原为银原子，很多个银原子形成银斑或银层，与此同时大量的 Cu^{+} 被氧化成 Cu^{2+}，从而导致可见区吸收的出现。当紫外光照去除后，与 Cu^{2+} 结合的光生空穴可以放出热量而到达价带(过程 3a)，而银斑中的银原子 Ag 则又变为银离子 Ag^{+}(过程 5)。另一个不同的反应是，当足够的热能存在时，银斑中的银原子放出一个电子(过程 2a)，该电子再同 Cu^{2+} 色心复合(过程 4)。过程 2a 和过程 4 发生的结果则是银离子 Ag^{+} 和+1 价铜 Cu^{+} 离子的再生。完成了一个光致变色循环过程。

大多数无机光致变色材料为固体，价带和导带之间的能隙大于 3eV，它们处于基态时在可见区无吸收，当用紫外光照射时则产生电子和空穴，光生电子和空穴在变色材料的结构缺陷处分别被俘获，从而形成色心。

无机光致变色材料的开发是较早的，到目前为止最有实用价值的、已经大量生产的是光致变色玻璃，它的应用也十分广泛。

1.2.2. 光致变色玻璃

光致变色玻璃的种类很多，其中最大量应用的是铝-硼-硅酸盐玻璃，在 60 年代已经进行过大量研究和开发[13]。

卤化银掺杂光致变色玻璃是一类普遍应用的光致变色材料，现就此进行比较详细的讨论。

1.2.2.1. 卤化银掺杂光致变色玻璃主要技术性质 图 9 给出了一种商品化的光致变色玻璃在太阳光照射前后的透过率的变化，由图可见，光照前主要的吸收是在紫外区，而在可见区的透过率可达 90%以上，在太阳照射下，玻璃发生成色反应或暗化过程(darkened)。应当指出，光诱导成色反应的光子只能是紫外光。光照 15min 后，在可见区的吸收大大增加，2mm 厚的玻璃板可达 70%左右。如果将这种玻璃制成太阳镜，则有效地防止紫外光和强可见光对人眼睛的辐照。这是因为光致变色后的吸收完全覆盖了人类眼睛对光线最敏感的波长部分。由此可见，这类玻璃是制备性能优良的自动调节透过率的太阳镜的很好原料。

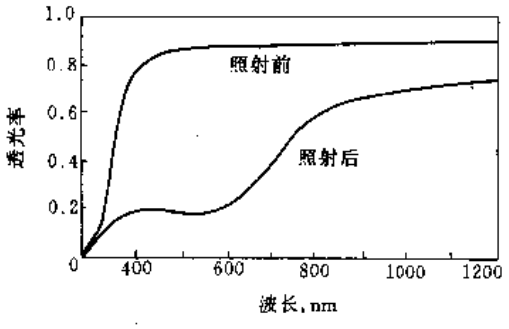


图 9 一种 2mm 厚商品光致变色玻璃在模拟太阳光照射前后透过率和波长关系示意与图

温度：20℃；照射时间：15min

为了实际应用，还必须对光致变色过程(光成色和光消色)的动力学或反应速度进行了解。图 10 给出了光成色和光消色过程的时间和透过率的关系。

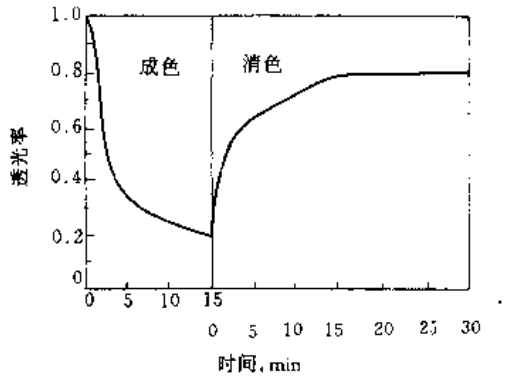


图 10　图 9 中的商品光致变色玻璃光成色(左边)和光消色(右边)过程透过率和时间的关系示意图

由图 10 可见,模拟阳光照射下,5min 则几乎达到了暗化的最大程度,但是撤光后的再生过程则慢得多,15min 仍然退不到原来的状态。这对一些要求快速变化的场合下的应用带来了困难,例如一个汽车司机在他的行车路上需要通过隧道时则不能用这类太阳镜。

光致变色玻璃的制备过程是将玻璃和卤化银等掺杂物在 1200～1450℃之间熔融,这种均匀的玻璃迅速淬火到室温,这时所形成的固体透明玻璃是不具备光致变色性质的。将这种材料放在 500～700℃间进行热处理,使卤化银聚集,形成微小的颗粒,直径大约在 5～30nm 之间,直径在 15～20nm 之间最好,粒子直径太小则不能变色或暗化,粒子太大则光散射太多,以致玻璃灰化而不透明。这种微粒形成过程在恒定温度下主要受处理时间的

表 1　光致变色玻璃的组成(表中数据为重量百分数)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO_2	60.01	56.46	54.0	55.6	55.2	10.5						3.8	9.3	8.7	
B_2O_3	20.0	18.15	16.5	16.4	20.6	30.3	54.0	55.0	81.41	4.9	70.0	21.3	33.0		16.7
Al_2O_3	9.5	6.19	8.9	8.9	7.4	14.9	22.8	8.0		1.98	15.0	1.0		28.8	24.2
P_2O_5						0.8	0.6							34.6	34.2
PbO			0.6	5.0	0.03	23.9		29.6		69.4	1.25				
La_2O_3											2.5	49.7	23.0		
Li_2O		18.1	2.37	2.65	4.3			0.3		0.26					
Na_2O	10.0	4.08	1.88	1.85	0.8		5.1			0.10				6.6	6.38
K_2O		5.72		0.01	6.1	3.5	1.3		6.11	1.02				7.9	8.14
MgO			2.42				14.9	2.0						3.2	
CaO				0.2									0.9	7.0	4.42
SrO															
BaO			9.7	6.7		1.0		2.0			10.0			6.6	
ZnO									10.2	9.90	1.15		44.0		
ZrO_2		4.99	1.9	2.2	4.0	3.2									2.94
TiO_2		2.07			1.4	8.1						0.8		0.47	2.94
WO_3												0.7			
CdO												23.6			
Ta_2O_5															
Ag	0.40	0.252	0.14	0.16	0.25	0.5	0.3	0.55	0.3	0.19	0.5	0.75	0.6	0.11	0.079
F^-	0.19		0.19	0.19			0.3	1.4		0.37	0.3	0.5	0.3	0.4	0.47
Cl^-	0.10	0.195	0.59	0.24	0.35	1.2	0.2	0.4				0.30	0.8	0.5	0.47
Br	0.17	0.155	0.18	0.145	0.095	2.1	0.5	0.7	1.03	1.0	0.5			0.2	0.35
I									1.17	1.14					
CuO	0.017	0.006	0.015	0.035	0.009	0.008	0.01	0.03		0.005	0.1	0.032	0.024	0.2	0.039

影响，其结果如图 11 所示。

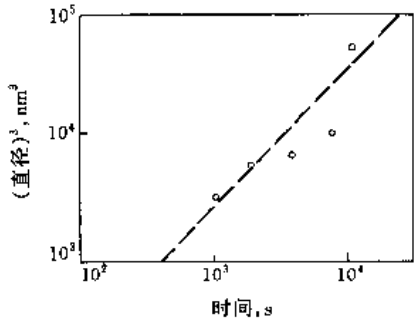


图 11 在铝-硼硅酸盐玻璃中卤化银颗粒的直径与 700℃热处理时间的关系

由图 11 可见，得到直径为 15nm 的颗粒，其热处理时间大约为 2h。实际情况是非常复杂的、困难的，特别是要获得颗粒分布窄的产品。颗粒形成的过程是卤化银微晶与玻璃相分离的过程，晶种形成的先后将严重影响颗粒均匀度的大小[14,15]。

1.2.2.2. 光致变色玻璃的组成 已经发现的光致变色玻璃的种类很多，但最重要的和最有实用价值的是卤化银掺杂玻璃，其结果总结在表 1 中。

表 1 指出：首先，SiO_2、B_2O_3、Al_2O_3、P_2O_5、PbO 和 La_2O_3 是在玻璃组成中占有份数最多的化合物；其次，所有给出的变色玻璃都含有卤化银，其中氯和溴的银盐是必需的，至少必有其一，但碘和氟的银盐并不一定需要；第三，值得指出的是亚铜(CuO)的含量除个别之外都很少，但它的作用是非常重要的，可使暗化(成色)和再生(消色)速度提高两个数量级，同时还改变了变色玻璃的色调；第四，还应指出，目前商品化的光致变色玻璃主要是各种类型的铝-硼-硅酸盐玻璃基质；最后，卤化银的聚集，进而形成一定尺寸的颗粒，是光致变色的必要条件。

1.2.3. 其他无机光致变色材料

除了前面已经讨论的卤化银掺杂光致变色玻璃外，在无机光致变色材料家族中还有一些报道，不过数量不多。

(1) 碱金属卤化物 碱金属卤化物当受到紫外光照射时，光生电子和空穴被俘获，得以分离形成新的色心，从而使其颜色发生变化，吸收可见光。这类材料的最大缺点在于成色-消色循环次数不多，从而限制了它们的实际应用。

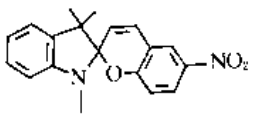
(2) 自然界的矿物 紫方钠石，即钠浮石是自然界存在的一种光致变色物质，其主要组成为 $2Na_2O$、$2Al_2O_3$、$4SiO_2$ 和 NaCl，由组成可见，这仍然是碱金属类型的光致变色材料。电子顺磁共振光谱(ESR)研究结果指出，这类光致变色材料的变色过程中，少量掺杂的二硫化物起了决定作用。光解的第一步是 S_2^{2-} 被激发，进而生成 S_2^- 和一个电子，该电子被俘获，达到空穴和电子的分离形成吸收可见光的新色心。

(3) 碱土金属卤化物和其他变色材料 稀土金属(La，Ce，Gd 和 Tb)掺杂的氟化钠具有光致变色性质。金红石和钛铁矿也是光致变色材料，在 Cr 和 Ni 掺杂的情况下，可增加金红石的暗化(成色)反应速度。Sr、Ca 和 Ba 的钛酸盐，当以 Fe^{+3}、Sb^{+5} 和 V^{+5} 掺杂时也具有光致变色性。

1.3. 光致变色复合材料

光致变色复合材料是 80 年代中期发展起来的，其目的是将无机材料的高度稳定性和有机材料的高度光敏性相结合。比较成熟的方法是溶胶-凝胶法，即将有机光敏物掺杂到无机氧化物介质中。

1986 年，Avinr[16]首先报道了将螺吡喃用溶胶-凝胶方法掺杂到透明硅胶中。1988 年，他们[17]又进一步详细研究了硅胶中螺吡喃的光致变色性质，如以 6-硝基-1′，3′，3′-三甲基螺[2*H*-1-苯并吡喃-2，2′-吲哚啉](**9**)为例。



(**9**)

在溶胶胶化的不同阶段其光致变色性质不同，在开始阶段螺吡喃的光致变色性质同溶液中类似，其成色体的最大吸收位于 545nm 左右，随着凝胶的形成，其成色体最大吸收逐步红移到 495nm 左右，再进一步固化，用紫外光(365nm)照射时则由正光致变色转为逆光致变色，其光致变色性质与胶化时间的关系如图 12 所示。

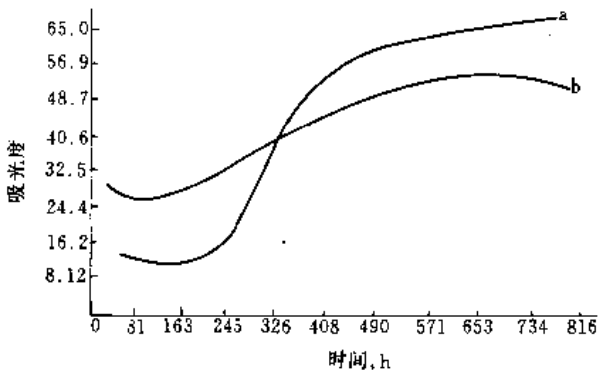


图 12 螺吡喃的光致变色性质与胶化时间的关系
(检测波长为 500nm)
a—光照前；b—光照后

铝-硅胶中的光致变色性质[18,19]与纯硅胶中的结果也是类似的，随胶化时间的增加，成色体的吸收光谱逐步红移，λ_{max}移到 405nm 左右。

为了保持螺吡喃类的正常光致变色性质，Avinr 等人[20]以改性的三乙氧基乙基硅烷研制溶胶-凝胶获得了一定效果，但仍然没有得到根本改进。

众所周知，螺吡喃的抗疲劳度不好是其在实际应用中的最大障碍。1994 年，开始了螺噁嗪在溶胶-凝胶中的研究工作[21,22]，已初步获得较好的结果。

2. 电致变色材料

电致变色材料(electrochromic materials)80 年代以来发展很快，根据 Lampert[23]1993 年的统计，在过去的 10 年中，每年大约有 200 个专利发表，主要的商业活动市场是日本、欧洲和美国。主要应用在建筑物和汽车的变色玻璃、电致变色信息显示器件和太阳镜上。电致变色材料的主要优点有 4 条：第一，要求启动电压低(1～5V)；第二，变色后保持时间长(12～48h)；第三，可在各种状态下变色；第四，能够大面积制备。电致变色材料大致也可分为两类，即无机材料和有机材料。

2.1. 无机电致变色材料

无机电致变色材料大都涉及到可变价金属的氧化物，如过渡金属氧化物，其变色过程是通过金属离子的变价和电子的输出或输入而实现的。下面给出 3 个典型的反应。方程式(10)给出了三氧化钨作为阳极成色材料的变色反应。

$$\underset{\text{透明}}{WO_3} + yM^+ + ye \rightleftharpoons \underset{\text{蓝}}{M_yWO_3} \qquad (10)$$

式中 M＝H^+，Li^+，Na^+，Ag^+等。

氢氧化铱作为阴极成色材料的变色反应如方程式(11)所示。

$$\underset{\text{透明}}{Ir(OH)_x} \rightleftharpoons \underset{\text{黑色}}{IrO_x} + xH^+ + xe \qquad (11)$$

氧化钼的变色过程如方程式(12)所示。

$$\underset{\text{无色}}{MoO_3} + xM^+ + xe \rightleftharpoons \underset{\text{深蓝}}{M_xMo^{+5}(1-x)Mo^{+6}O_3} \qquad (12)$$

式中 M 为质子或 Li^+等一1 价金属离子。

以钼为主要成分或含有钼原子的电致变色材料的组成[24]如表 2 所示。

由表 2 可见，在任何沉积电压下，Mo/W 的组成几乎是相同的，但钼同其他金属的比例则随沉积电压的不同有较大的变化。

表 3 给出了钼的氧化膜的成色体的颜色、最大吸收波长和光谱跃迁过程。

表 2　混合金属氧化物电致变色薄膜中各原子所占份数（x）和钼（$1-x$）的份数

$-V_d$①,V	x(Co)	x(Cr)②	x(Fe)	x(Ni)	x(W)	x(Zn)
0.4	0.418	③	0.704	0.874	③	③
0.5	0.413	③	0.765		0.489	③
0.6	0.352	0.458	0.852	0.763	0.483	0.357
0.7	0.266④	0.650	0.950			0.287
0.8			0.890	0.481		0.232
0.9	0.236④	0.670			0.459	
1.0	0.188④		0.789	0.235④		
1.1	0.251④	0.721			0.502④	
1.2	0.227④			0.343④		
1.3	0.293④	0.730				
1.4	0.359④	0.802			0.510④	

① V_d为沉积电压，让物质沉积成膜所需的电压。
② 部分粘附的膜。
③ 无膜形成。
④ 在表面成膜，可能有分析误差。

表 3　含钼氧化物膜的成色体的颜色、最大吸收波长和光谱跃迁过程

氧化物膜	成色颜色①	λ_{max},nm②	光谱跃迁
Mo	深蓝	475	$Mo^{+5}:{}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$
		780	$Mo^{+5} \rightarrow Mo^{+6}$共价键
Co/Mo	蓝	630	$Co^{2+}:{}^4T_{1g}(p) \leftarrow {}^4T_{1g}$
		890	$Mo^{+5} \leftarrow Mo^{+6}$共价键
Cr/Mo	深蓝③	460	$Co^{2+}:{}^4T_{1g}(p) \leftarrow {}^4A_{2g}$
		630s	$Mo^{+5}:{}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$
Fe/Mo	深蓝④	465	$Fe^{3+}:{}^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}$
		600	$Mo^{+5}:{}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$
		850s	$Mo^{+5} \leftarrow Mo^{+6}$共价键
Ni/Mo	蓝黑	440	$Ni^{2+}:{}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$
		620w	$Mo^{+5}:{}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$
		820w	$Mo^{+5} \rightarrow Mo^{+6}$共价键
W/Mo	深蓝	570s	W^{+5}或 $Mo^{+5}:{}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$
		>900s	$Mo^{+5} \rightarrow Mo^{+6}$和/或 $W^{+5} \rightarrow W^{+6}$共价键
Zn/Mo	深蓝		$Mo^{+5} \rightarrow Mo^{+6}$共价键

注：s 强吸收；w 弱吸收。
① 所有氧化物的氧化态是无色的。
② 电致变色膜的光谱是以 H_2ITO 导电玻璃作参比。
③ 特别脆的膜很难得到真实光谱。
④ 深度还原将成为暗棕色。

二氧化钨是第一个发现的电致变色材料，直到今天它仍然是组成器件方面最具有竞争能力的，特别是在近红外或红外区的光强调制和控制方面具有特别的功效[25～28]。含有钨离子的电致变色膜除二氧化钨以外，还

有钨酸和钨酸锂等。要制备一种电致变色器件，除了电致变色层以外还必须有离子导体或电解质、正负电极等，在阳极是电子的输入，在阴极是电子的输出。

以氧化镍和五氧化铌组成的电致变色材料，已进行过深入的研究[29~32]，另外对 TiO_2[33]、MnO_2[34]、VO_2[35]、RuO_2[36~38]等也进行了研究。

1994 年，Goldner 等人[39]专门就电致变色窗玻璃进行报道，其结构如图 13 所示。

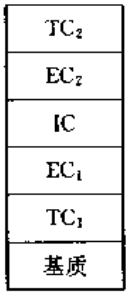


图 13 电致变色（EC）窗玻璃的结构
TC 为电子导体层，IC 为离子导体层或电解质层

由 ITO（溅射淀积的氧化铟锡）＝TC_1，WO_3＝EC_1，$LiNbO_3$＝IC，$LiCoO_2$＝EC_2 和 In_2O_3＝TC_2 组成的二铟锡氧化物组成的电致变色玻璃的光调制图如图 14 所示。

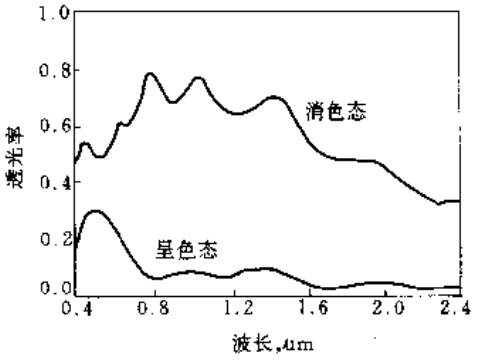


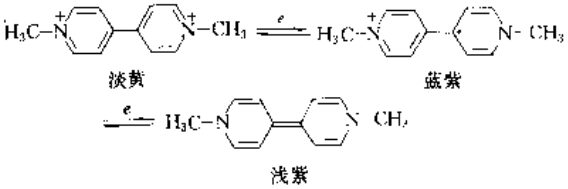
图 14 WO_3 电致变色玻璃的光调制（成色体和消色体的吸收光谱）示意图

2.2. 有机电致变色材料

在有机电致变色材料中研究最多的有 2 类：一类是紫精和亚甲蓝类化合物；另一类是导电高聚物。

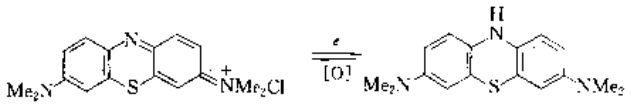
2.2.1. 紫精类和亚甲蓝

紫精类（viologen）化合物在其氧化态或＋2 价离子状态是淡黄色，＋1 价离子自由基为蓝紫色，当完全被还原后则为浅黄色或无色。如以甲基紫精为例，其反应见方程式（13）。



(13)

当甲基改为其他取代基时，如—C_2H_5，—C_3H_7，—CH_2Ph，—$CH_2CH{=}CH_2$，—CH_2COOMe，—$COCH_2Ph$等，其吸收光谱和氧化还原电位稍有不同，但变化不大。另一个研究较多的有机化合物是亚甲蓝，其反应见方程式（14）。



(14)

2.2.2. 导电高聚物类[39]

聚吡咯是这类材料中研究最早的[40]，在中性状态它呈透明或浅黄色，但当其被氧化时则变为棕黑色。在其吸收光谱上有两个峰，分别为 450nm 和 1240nm[41]，因为它的两个吸收峰分别位于蓝光区和红外区，因此当膜厚大约小于 0.5μm 时，则在可见区（蓝光除外）吸收很弱或几乎没有吸收，所以这类材料在实际应用时要求较厚的膜。对聚吡咯性质的改进主要是通过氮上取代基的改变。已经研究过的如甲基、苄基、对甲苯基、苯基和苯甲酰基等，其中以甲基取代效果较好。聚 *N*-甲基吡咯膜在四乙基铵高氯酸盐的乙腈溶液在电致变色过程中可见区的吸收光谱如图 15[42]所示。

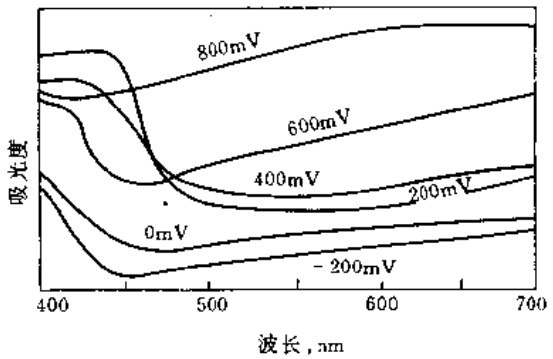


图 15 四乙基铵高氯酸盐的乙腈溶液中作用在聚 *N*-甲基吡咯膜上的电压与吸收光谱关系的示意图

聚苯胺发现很早[43]，但对其电致变色性质的研究直

到 80 年代才开始[44~47]，这类材料随着电压的不同（从 −0.2～1V之间）表现出不同颜色的变化，透明、黄色、绿色、暗蓝色直到黑色。聚苯胺电极在高氯酸溶液中电致变色过程的吸收光谱如图 16[42]所示。

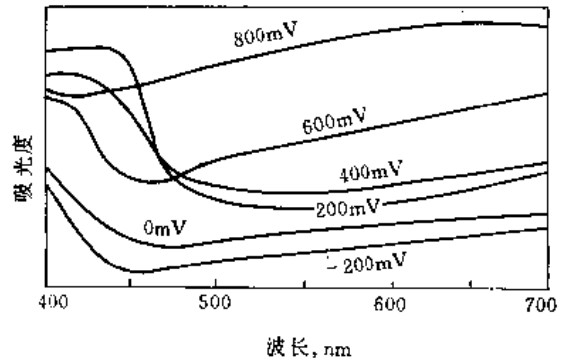


图 16　1mol/L 高氯酸溶液中聚苯胺作用电压与吸收光谱关系的示意图

聚对苯二胺和聚间苯二胺[48]、聚（*N*-苄基苯胺）[49]等衍生物也已进行过研究。

聚噻吩[49~52]是另一个研究较多的电致变色高分子，在 −2～4V 间，在 30～100ms 内其颜色由红色变为蓝色。

除上面讨论的 3 个体系之外，还有一些电致变色高聚物的报道，但从实际应用的角度目前仍以前面的 3 种为主。

2.3.　复合电致变色材料

复合电致变色材料在实际中是非常有用的。如将有机电致变色化合物同无机材料相结合则可以得到多重颜色变化的材料，电致变色高聚物同有机染料相结合也有助于改善色调和灵敏度。

聚吡咯同磷钨酸盐相结合[53]，在氧化还原过程中表现出蓝、红和蓝紫多重颜色变化；聚苯胺同氧化钨相结合[54]表现出绿、黄和蓝之间的颜色变化。纯的有机复合材料也有所报道，例如聚吡咯和亚甲蓝[55]可以表现为蓝黄之间的可逆变化，聚苯胺同亚甲蓝的复合也有人报道[56]。

总之，电致变色材料从 80 年代以来已进行了广泛的研究，它的最大特点是可控性好，受环境条件的影响较小。

3.　热致变色材料

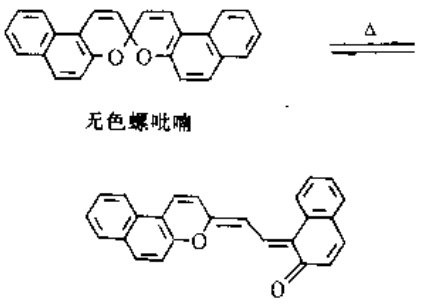
热致变色材料（thermochromic material）是热敏材料中最重要的一类，当这类材料所处的环境温度改变时，其颜色随温度而变化，在溶液中可以逐渐变化，但在固相熔融时则敏锐。可能的应用是很多的。利用不可逆体系可在机器的部件或反应器上进行热记录。在可逆的热致变色中，颜色变化的循环次数是能否具备实用价值的重要指标之一。但在实际应用中重复循环往往受不可逆副反应的限制。

热致变色机理随化合物的类型不同而不同。在很多文献中，关心机理比考虑色彩、温度和可能的应用更多。

3.1.　有机可逆变色体系

很多热致变色化合物设计为能形成大 π 共轭体系基本结构，结构中至少包括一个乙烯基、一个芳香稠环和一个杂原子，通常是氮或氧。乙烯键提供扩大共轭体系的途径和对分子开关的限制，而杂原子则是过剩电荷的来源或陷阱。在溶液中颜色变化的循环可以往返很多次，在固相中的可逆性依赖于所处的环境。

螺吡喃化合物受热则变为深色，例如无色的双萘并螺吡喃加热则显出蓝紫色。螺环化合物本身是无色或由于取代基的引入而有些颜色，其成色体是螺环中的一个环开环并形成一种极性结构，这种极性结构被数个共振结构所稳定，见方程式（15）。



无色螺吡喃

(15)

成色体

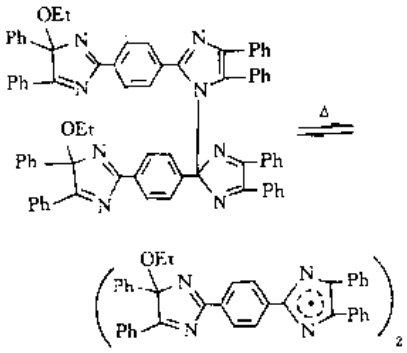
加入极性溶剂或吸附在硅胶、氧化镁或氧化铝上有利于颜色的形成，开环体在酸性溶液中将以盐的形式存在。热致变色化合物的基本结构单元必须包含有螺碳原子的吡喃环。螺吡喃的化学、制备和光谱已经进行过大量研究和综合报道，虽然大多数的螺吡喃具有萘并式取代苯并吡喃环，但也包括很多不同的杂环如噻唑烷、黄素、硫杂黄素以及吖嗪和具有异螺环结构的吡喃、螺吡喃类，都是较好的热致变色材料。

水杨酸与含有苯基、吡啶、喹啉和萘并噻唑等有机胺缩合产物一般是黄色的。当加热时变为橙色或红色，这是由于在醇式和醌式或两性离子之间存在平衡的结果。

含有 2～6 个亚水杨醛单元的低分子聚合物通过二醛和二胺的反应已经制得。混合反应物几乎立刻产生沉淀，得到深色聚合物，其颜色从黄到红都有，其中的一些是可逆的热致变色物。

三苯基咪唑被氧化形成的二聚物是热致变色的，因

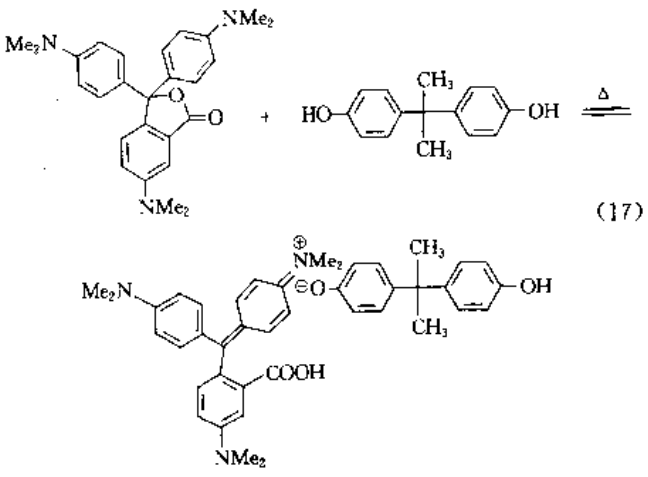
为二聚物的分解产生自由基，其颜色从淡黄色变为红紫色。四苯基吡啶二聚物的玉致和光致变色体都具有热致变色性质，其变色反应如方程式(16)[57]所示，式右边为自由基。



(16)

电荷转移复合物热致变色材料是一个电子给体同一个电子受体相结合，形成电转移复合物的结果。这种复合物在溶解状态或熔融状态下呈现颜色，当冷却或冰冻时颜色很快消失。这些材料在固相基本上是混合物，但在液态则形成彩色复合物。电子给体包括芳胺和取代的含大的位阻基团的芳香化合物以及杂环化合物。由混合物组成的热致变色材料在不同温度下至少有两种颜色变化。

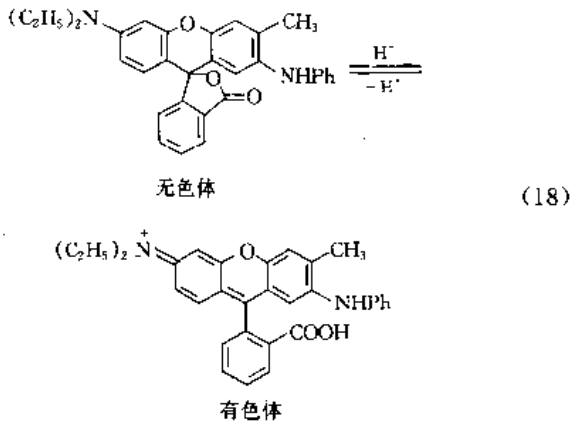
很多染料同酸性试剂相结合引入高聚物中可以产生热致变色性质。典型的例子为结晶紫或孔雀绿可与酚类、有机酸或氢碘酸混合加入到高聚物膜中，如聚醋酸乙烯酯。现以结晶紫内酯在双酚A存在下的反应为例，其热致变色过程见方程式(17)。



(17)

荧光素类衍生物也是一类常见的热致变色材料，变色机理是分子内酸-碱平衡反应，同前面的反应是类似的。

这类反应的成色过程必须用酸作为显色剂，见方程式(18)。这给实际应用带来了一定困难。1993年，Tsuchiya等[58]报道了荧光素衍生物分子内加热自显色反应，为实际应用带来了方便。



(18)

3.2. 无机可逆变色体系

Day[59]已经进行过详细评述。一些有机金属络合物具有可逆性热致变色性能。含氮有机硒的Cu(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)络合物是研究最多的，它们的颜色变化是由四面体到平面几何构型或者是改变配位体数目和种类的结果。对颜色改变最重要的是负离子，最常见的是ClO_4^-或BF_4^-和溶剂的选择。β-二酮络合物在吡啶中使其吸收光谱移向长波或大大加强其吸光度。铜的络合物列在表4和表5中，其他化合物列入表6。Ni(Ⅱ)络合物的行为

表4 固体铜络合物的热致变色

化合物或离子	颜色	
	室温	所变颜色与温度,℃
$CuX_n(ONO)_{2-n}(NH_3)_2$		
$n=0$	紫红色	绿色,30
$X=Cl, n=0.15$	绿色	紫红色,−5
$X=Cl, n=0.30$	绿色	紫红色,−50
$X=Br, n=0.55$	绿色	紫红色,±10
$X=Br, n=0.23$	绿色	紫红色,−40
$[(NH_2CH_2CH_2)_2NH_2]Cl(CuCl_4)$	黄色	淡绿色,低温
		橙褐色,120
$[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$	绿色	黄色,43
		黄色,67
$[(CH_3)_2CHNH_3]_2CuCl_4$	绿色	黄色,60
$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH_2]_2CuX_2$		
$X=BF_4^-$	红色	紫红色,15
$X=ClO_4^-$	红色	紫红色,65
		紫红色,35
$X=NO_3^-$	红色	紫红色,160

表 5　卤化铜与含氮有机碱络合物的荧光热致变色[①]

配位体	卤素	颜色		
		室温	在 196℃	在 −180℃
氨	I	橙色		红色
甲胺	I	玫瑰色		红色
二甲胺	I	橙色		红色
三甲胺	I	黄色		红色
二乙胺	I	橙色		蓝紫色
三乙胺	I			红色
异丙胺	I			深红色
苯胺	I	橙色		紫红色
吡咯烷	I	橙色		紫红色
哌啶	I	黄色		橙红色
吡啶	I	黄色		红色
2-皮考啉	Br	鲜红色	深蓝色	
2-皮考啉	I	橙色	蓝色	
3-皮考啉	I	深黄色	天蓝色	
4-皮考啉	Cl	红色	青绿色	
4-皮考啉	I	蓝色	蓝色	
2,4-二甲基吡啶	Br	橙色		蓝色
2,4-二甲基吡啶	I	黄褐色		蓝色
2-乙基吡啶	I	黄色	蓝色	
3-乙基吡啶	I	玫瑰色	蓝色	
4-乙基吡啶	I	橙色	橙色	
4-氨基吡啶	Cl	黄色	青绿色	
(4-氨基吡啶)$_3$	Cl	黄色	蓝色	
4-氨基吡啶	Br	玫瑰色	蓝色	
4-氨基吡啶	I	玫瑰色	蓝色	
尼古丁酸乙酯	I	黄色		蓝色
尼古丁碱[②]	I	红色		蓝绿色
喹啉	I	橙色		橙色
吗啉	I	橙色		深红色
乌洛托品	I	黄色		红色[③]，紫色[④]

① 络合物为 CuLX，其中 L＝配位体，X＝卤素；② 苯中；③ 甲醇中；④ 乙醇中。

类似于表 4 中列出的铜络合物，但更容易与多种负离子相结合并在较高温度可以发生热致变色。

热致颜色的转变涉及到多种不同的机制，例如有序、无序的变化、金属离子在晶格中位置的交换。快速加热可使银盐在一个较大温度范围变色。假定将材料保存在转变温度以下时，可发现一个敏锐的确定的变化温度，即使升高一度也会有影响；假定材料长时间地保存在转变温度以上，则会缓慢分解。铜盐已被研究作为表面影像记录材料，例如温度指示计和轧光印花。碘化银-碘化铅盐以不同的比例在 97～137℃之间可从黄色转变到橙色或红色。

表 6　其他金属络合物的热致变色

化合物	颜色	
	室温	所变颜色与温度，℃
$Sn[(CH_3)_2NCS_2]_2$[①]	橙色	金色，−55
$Co[CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3)CH_2OPO_3]_2$	粉色	深蓝色，50
$CoCl_2+(NH_2)_2C{=}NH\cdot HCl$[②]	蓝色	粉色，>30
$[(C_2H_5)_4N]VCl_4\cdot 2CH_3CN$[③]	红褐色	黄色，−196
Cd_2P_3Cl[④]		淡橙色，−196
		黑色，300
$[(SiCl)_n+CaCl_2]$[⑤]	黄褐色	红色，>200
$(CH_3)_2Se_2$[⑥]		黄色，−196
		红色，23

① 溶液；② 封管中；③ 固相；④ 氮气中；⑤ 熔化或在氢气中。

对汞化合物的热致变色也进行过广泛的研究，见表 7。

表 7　热致变色性汞化合物

化合物	变色温度，℃
Ag_2HgI_4	黄色→橙色，51
Cu_2HgI_4	红色→黑色，70；红色，160；深红色，220
Tl_2HgI_4	黄色→红色，116
$PbHgI_4$	橙色→暗红色，134
HgI_2	红色→黄色，127；150
Ti_2HgI_4	橙黄色→红色，117

单一的金属盐水溶液也有热致变色的报道，包括 $FeCl_3$、$CoCl_2$、$NiCl_2$、UO_2Cl_2、六氯铂酸和四氯金酸等；有机无机电子转移复合物分子，如苯和甲苯与无机电子受体，包括 $VOCl_3$、$TiCl_4$、UF_6 和 OsO_4 等之间形成的弱络合物。当冰冻时由于相分离而使颜色消失，加热则使颜色再现。

3.3.　热致变色荧光材料

1 价的氯化铜和含氮有机碱形成的配合物显示强的紫外荧光，荧光的颜色依赖于温度，所以叫做热致变色荧光材料，某些化合物当从室温冷至 −190℃时，经过几种荧光颜色的变化。颜色的变化是可逆的，专利报道这种热致变色荧光材料放入纸张中，通过在不同温度下在紫外光照射下荧光颜色的变化从而鉴别其真伪。含有碘化亚铜的纸可在分析上应用于鉴别含氮有机碱，甚至可区别其异构体。到目前为止，仅仅只有铜化合物显示这种热致变色荧光性质。用含 CuI 的试纸，基于 CuI 与含氮杂环化合物能形成配合物来鉴别含氮杂环化合物的方法是非

表8 钴盐形成的不可逆热致变色体系

钴（Ⅱ）盐	分子式	不同温度下的颜色		
		25℃	第二温度，℃	第三温度，℃
碳酸盐	$CoCO_3$	紫色	黑色，330	
氟化物①	CoF_2	橙色	粉色，84	
氯化物①	$CoCl_2$	粉色	深蓝色，75	
六水氯化物	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	酒红色	蓝色，50	
	$Co(NH_3)_5Cl_2$	玫瑰色	蓝色，120	青绿色，170 黑色，230
碘化物	CoI_2	粉色	绿色，50	
硫酸盐①	$CoSO_4$	深粉色	紫色，110	
七水硫酸盐	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	深红色	淡紫色，60	蓝色，170 紫红色，235
磷酸盐	$Co_3(PO_4)_2$	粉色	蓝色，112	
	$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	红色	蓝色，140	蓝灰色，500
	$Co(NH_3)_6PO_4 \cdot 6H_2O$	红色	紫色，185	蓝色，285
甲酸盐	$Co(HCOO)_2$	粉色	暗淡紫色，116	
四水醋酸盐	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	紫色	蓝紫色，95	深绿色，170
草酸盐	CoC_2O_4	粉色	黑色，400	
二水草酸盐	$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	玫瑰色	淡紫色，150	黑色，230

① 与乌洛托品络合。

常敏感的。

3.4. 不可逆热致变色温度指示涂料

商业应用的温度指示涂料和蜡笔可在40～130℃之间改变颜色，其精度约为±5%。制造商指出，这类材料可用在蒸汽、水下和各种环境检测中。多数是单色变化，但也有多种颜色变化的例子。假定指示剂是在适中的真空，大约650～1300Pa（5～10mmHg）压力下，颜色的改变则显著地减低。加热速度是一个重要因素，因为迅速加热可使受体超过颜色指示计的指示温度，缓慢加热或在某一温度下即使低于期望的转变温度保持太长时间也可能导致颜色变化。制造商提供的变色温度数据与加热速度有关。某些材料在较低温度范围，颜色的变化是由于水的损失，于是这类指示剂过一段时间可以返回原来的颜色。热指示涂料和变色蜡笔画可用作为热点的发展提出警告。受体加热过程可以给出永久的记录，可以用影像或文字表达。对于复杂机器中很难达到的地方或运动中的机器，如活塞、涡轮、采矿井筒等利用这种方法则可以容易地检测。例如，在器件的热流区或绝缘体、燃烧炉中的易破坏部件，都可用这种方法容易地检测。用这种方法还可以显示反应器内部和外部的整个区域已经达到的加热程度，从而可将常规的热敏器件省去。应用多变色涂料或一组单转变涂料则能显示一部机器的部件的加热过程。

在电器工业、机器制造工业和化学工业，在航空和空间飞行以及各种类型的热控机器都可以应用。钴、铬、镍、锰、铁、钒和铜的盐类与有机配体形成的络合物变色涂料，颜色的变化是由于失去水合的水、分裂出其他小分子或者分解。实际的颜色转变温度不仅依赖于化合物，也与材料及与之混合的粘合剂有关。为了方便起见，可加入一种或多种同晶化合物，而不管这些化合物是否为热致变色物质。表8列出了一系列典型的钴的化合物。报道的转变温度值在配方稍有变化的情况下变化很大，必须予以校正。

由钴盐形成的不可逆热致变色体系见表8。

总之，生色材料不仅可使人类的生活环境多姿多彩，而且在多种工业生产中和高新技术中越来越多地获得巨大效益，是一个已获得重大成就，但尚在继续发展的重要领域。

参考文献

[1] 樊美公，化学进展，**6**，166(1994)。

[2] Meer, E. T., *Annalen*, **181**, 1(1867).

[3] Marckward, W., *Z. Phys. Chem.*, **30**, 140(1899).

[4] Bartelson, R. C., "Photochromism", Wile Intrerscience, London, 1971.

[5] Wang, F., Qin, L., Fan, M., *Res. Chem. Intermed.*, **19** (4), 299(1993).

[6] Hampp, N., "Mutated Bacteriorhodopsins —— New Biopolymers for Optical Information Processing", in Kelly, J. M., McArdle, C. B., Maunder, M. J. De F. (eds), "Photochemistry and Polymer Systems", p. 145, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1933.

[7] 樊美公、周亚琳、刘晓云，感光科学与光化学，**1**(1)，45(1983)。

[8] Schmidt, R., Drews, W., Brauer, H. D., *J. Phys. Chem.*, **86**, 4909(1982).

[9] Shmidzu, T., Iyoda, T., Honda, K., *Pure and Appl. Chem.*, **68**, 1025(1988).

[10] Liu, Z. F., Hashimoto, K., Fujishima, A., *Nature*, **347**, 658(1990).

[11] Heller, H. G., *Chemistry and Industry*, **18**, 193(1978).

[12] 于联合、明阳福、樊美公、于淑涛、叶倩青，中国科学，**25**，759(1994)。

[13] Hoffmann, H. J., "The Use of Silver Salts for Photochromic Glass", in Durr, H., Bouas-Laurent, H. (eds), "Photochromism, Molecules and Systems", chapter 22, Elsevier, Amsterdam, 1990.

[14] Smith, G. P., *Appl. Opt.*, **5**, 945(1970).

[15] Smith, G. P., *J. Mater. Sci.*, **2**, 139(1977).

[16] Kanfman, V. R., Levy, D., Avinr, D., *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 103(1986).

[17] Levy, D., Avinr, D., *J. Phys. Chem.*, **92**, 4734(1988).

[18] Dunn, B., Zink, J. I., *J. Phys. Chem.*, **94**, 4167(1990).

[19] Nogami, M., Sugiura, T., *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1544(1993).

[20] Levy, D., Einhorn, S., Avinr, D., *J. Non-Cryst. Solids*, **113**, 137(1989).

[21] Heu, L., Menning, M., Schmidt, H., in Mackenzie, J. D. (ed.), "Sol-Gel Optics Ⅱ", Proc. SPIE, 2288, 328, 1994.

[22] Nakazumi, H., Nagashiro, R., Matsumoto, S., Isagawa, K., in Mackenzie, J. D. (ed.), "Sol-Gel Optics Ⅱ", Proc. SPIE, 2288, 402, 1994.

[23] Lampert, C. M., *Thin Solid Films*, **236**, 6(1993).

[24] Monk, P. M. S., Ali, T. Partridge, *Solid State Ionics*, **80**, 75(1995).

[25] Cogan, S. F., Anderson, E. J., Plante, T. D., Rauh, R. D., *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **562**, 23(1585).

[26] Goldner, R. B., Seward, G., Wong, K., Hass, T., Foley, R., Chapman, R., Schultz, S., *Sol. Energy Mater.*, **19**, 17(1989).

[27] Svensson, J. S. E. M., Granqvist, C. G., *Sol. Energy Mater.*, **12**, 391(1985).

[28] Benson, D. K., Tracy, C. E., *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **562**, 46(1985).

[29] Bendert, R., Corrigan, D. A., *J. Electrochem. Soc.*, **136**(5), 1369(1989).

[30] Svensson, J. S. E. M., Granqvist, C. G., *Sol. Energy Mater.*, **16**, 19(1987).

[31] Wruck, D. A., Dixon, M., Rubin, M., Bogy, S. N., *J. Vac. Soc. Technol. A*, **9**, 2170(1991).

[32] Yamada, S., Yoshioka, T., Miyashita, M., Urabe, K., Kitao, M., *J. Appl. Phys.*, **63**(6), 2116(1988).

[33] Ohtsuka, T., Masuda, M., Sato, N., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2406(1987).

[34] Torresi, S. I. C., Gorenstein, A., *Electrochim. Acta*, **37**, 2015(1992).

[35] Khan, M. S. R., Khan, K. A., Estrada, W., Granqvist, C. G., *J. Appl. Phys.*, **69**, 3231(1992).

[36] Rishpon, J., Gottesfeld, S., *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1960(1984).

[37] McIntyre, J. D. E., Peck, W. F., Nakahara, S., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1264(1980).

[38] Gottesfeld, S., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 272(1980).

[39] Goldner, R. B., Arntz, F. O., Berera, G., Haas, T. E., Wei, G., Wong, K. K., Yu, P. C., *Solid State Ionics*, **53～56**, 617(1992).

[40] Diaz, A. F., Castillo, J. I., Logan, J. A., Lee, W. Y., *J. Electroanal. Chem.*, **129**, 115(1981).

[41] Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Gill, W. D., Grant, P. M., Street, G. B., Gardini, G. P., Kwak, J. F., *Synth. Met.*, **3**, 329(1980).

[42] Hyodo, K., Omae, M., *J. Electroanal. Chem.*, **292**, 93(1990).

[43] Mohilner, D. M., Adams, R. N., Argersinger, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3612(1962).

[44] Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419(1984).

[45] Diaz, A. F., Logan, J. A., *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111(1984).

[46] Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 281(1984).

[47] Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 293(1984).

[48] Kitani, A., Yano, J., Sasaki, K., *J. Electroanal. Chem.*, **209**, 227(1986).

[49] Nguyen, M. T., Dao, L. H., *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2131(1989).

[50] Garnier, F., Tourillon, G., Gazard, M., Dubois, J. C., *J. Electroanal. Chem.*, **148**, 299(1983).

[51] Yoshino, K., Kaneto, K., Inuishi, Y., *Jap. Appl. Phys.*, **2**, L157(1983).

[52] Tourillon, G., Garnier, F., *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173(1982).

[53] Shimidzu, T., Ohtani, A., Aiba, M., Honda, K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.*, **84**, 3941(1988).

[54] Yoneyama, H., Hirao, S., Kuwabata, S., *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3141(1992).

[55] Amemiya, T., Itoh, K., Fujishima, A., *Ber. Bunsengn. Phys. Chem.*, **93**, 682(1989).

[56] Kuwabata, S., Mitsui, K., Yoneyama, H., *J. Electroanal. Chem.*, **281**, 97(1990).

[57] Kakisawa, H., *J. Org. Chem.*, **44**, 1241(1979).

[58] Tsuchiya, K., Inagaki, M., in Yoshida, Z., Shirota, Y. (ed.), "Chemistry of Functional Dyes", vol. 2, p. 123, Mita Press, Tokyo, 1993.

[59] Day, J. H., *Chem. Rev.*, **68**, 649(1968).

shengwu duojuti

生物多聚体 Biopolymers

朱尚权 中国科学院上海生物化学研究所（1.）
徐明华 中国科学院上海生物化学研究所（1.）
祁国荣 中国科学院上海生物化学研究所（2.，统稿）
孙 册 中国科学院上海生物化学研究所（3.）

1. 蛋白质 …… 300
1.1. 蛋白质的基本结构特征 …… 300
1.2. 蛋白质的生物功能和分类 …… 302
1.3. 蛋白质与蛋白质和核酸的相互作用及其生理意义 …… 302
1.3.1. 蛋白质与蛋白质的相互作用 …… 302
1.3.2. 蛋白质与核酸的相互作用 …… 303
1.4. 蛋白质的改造 …… 303
1.4.1. 蛋白质的物理改性 …… 303
1.4.2. 蛋白质的化学改性 …… 303
1.4.3. 蛋白质工程 …… 304
1.5. 重组蛋白质 …… 305
2. 核酸 …… 305
2.1. 核酸结构 …… 308
2.2. 核酸合成 …… 308
2.2.1. 核酸的生物合成 …… 308
2.2.2. 核酸的人工合成 …… 308
2.3. 核酸在生物信息储存和传递中的作用 …… 308
2.3.1. DNA复制 …… 308
2.3.2. 转录 …… 309
2.3.3. 转录后加工 …… 310
2.3.4. 翻译 …… 310
2.4. 核酸应用 …… 311
2.4.1. DNA重组和基因工程 …… 311
2.4.2. 基因治疗 …… 311
2.4.3. 聚合酶链式反应(PCR) …… 312
3. 糖类 …… 312
3.1. 聚糖 …… 312
3.2. 糖复合物 …… 313
3.2.1. 糖蛋白 …… 313
3.2.2. 蛋白聚糖 …… 315
3.2.3. 肽聚糖 …… 316
3.2.4. 糖脂 …… 317
3.2.5. 脂多糖 …… 318
参考文献 …… 319
基本参考文献 …… 321

文中常用缩写与中文名称对照

Ara	阿拉伯糖	Col	可立糖，3-脱氧-L-岩藻糖	GalNAc	*N*-乙酰半乳糖胺，*N*-乙酰氨基半乳糖	GlcNAc	*N*-乙酰葡糖胺，*N*-乙酰氨基葡糖
Asn	天冬酰胺	Cys	半胱氨酸				
Cer	神经酰胺，*N*-脂酰鞘氨醇	diA	二氨基酸	$GalNH_2$	半乳糖胺	$GlcNH_2$	葡糖胺
CMP	胞嘧啶核苷酸，胞嘧啶一磷酸	Fuc	岩藻糖	GDP	鸟（嘌呤核）苷二磷酸	GlcUA	葡糖醛酸
				Glc	葡萄糖	Hyl	羟赖氨酸

Hyp	羟脯氨酸	Rha	鼠李糖
IdUA	艾杜糖醛酸	Ser	丝氨酸
Man	甘露糖	Thr	苏氨酸
MUrNAc	*N*-乙酰胞壁酸	UDP	尿(嘧啶核)苷二磷酸
NeuAC	*N*-乙酰神经氨酸,唾液酸	Xyl	木糖

生物多聚体即生物大分子，主要是蛋白质、核酸(DNA和RNA)和糖类(聚糖和糖复合物)。其中具有催化活性的蛋白质和RNA，分别叫做酶(enzyme)和核酶(暂定名，ribozyme)。生物多聚体具有下列特点：分子量比较大或很大，蛋白质一般为几万到几十万，人的染色体DNA有上百亿；通常由同类单体缩合而成，如蛋白质由氨基酸通过肽键(酰胺键)连成，核酸由核苷酸(DNA为脱氧核糖核苷酸，RNA为核糖核苷酸)通过磷酸二酯键连成，聚糖由单糖通过糖苷键(多数为半缩醛)连成；有构象，即通过分子内相互作用形成特征的三维空间结构；发生分子间相互作用(主要是生物多聚体间的相互作用)而行使功能，如信号传递、生物调控等。在生命活动中，3类主要的生物多聚体是彼此依存和相互制约的。没有核酸便没有蛋白质和糖类，反之，核酸行使功能离不开蛋白质和酶，而蛋白质和糖类的相互作用参与许多生理和病理过程。

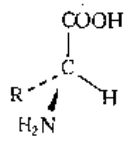
以生物多聚体为主要研究对象的学科有分子生物学、分子遗传学、生物化学、生物物理学和结构生物学，还有神经生物学、细胞生物学和发育生物学等。生物多聚体相互作用已成为当今生物科学研究的热点，人们已逐渐能在细微结构上了解生物多聚体及其相互作用，从而阐明或正在阐明生物多聚体的作用原理，解释生理和病理现象，为人工模拟和改造生物多聚体，应用于医学、工业和农业，提供理论依据。

1. 蛋白质

蛋白质是含量最丰富的天然生物多聚体，占细胞和组织干重的一半以上。蛋白质在生命活动过程中起着关键的中心作用。蛋白质种类繁多，据粗略估计约有10^{10}～10^{12}数量级，这是和它们的功能多样性分不开的(另见蛋白质)。

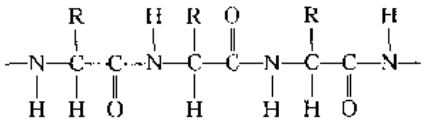
1.1. 蛋白质的基本结构特征

组成蛋白质的基本单位是α-氨基酸，通式为：

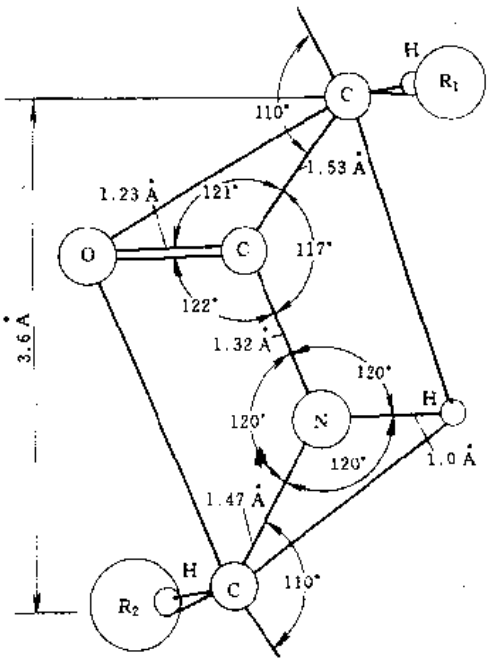


α-氨基酸含有不对称碳原子(甘氨酸除外)，因此存在对映体，即D-型和L-型。组成天然蛋白质的氨基酸毫无例外都是L-型。

一个氨基酸的羧基和另一个氨基酸的氨基缩合脱去一分子水形成肽键—CO—NH—，由2个氨基酸彼此缩合后得的肽叫二肽，3个氨基酸组成的肽叫三肽，依次类推。



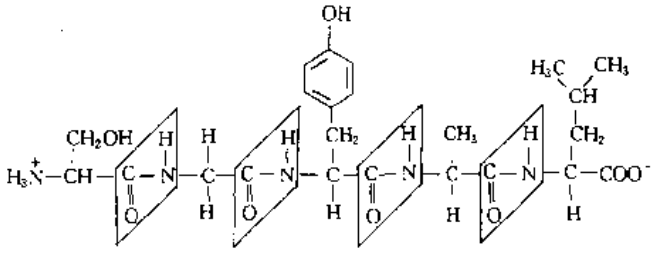
肽键的键能介于C—C和C=C之间，不能自由移动，且呈反式结构，4个原子同处于同一平面上，即：



肽键的键长与键角

(1 Å=0.1nm)

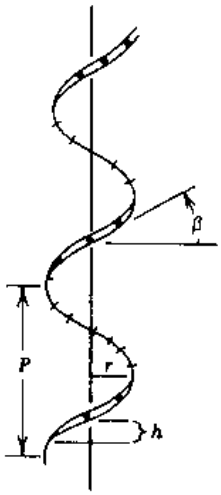
正是这一结构特性，使肽键单位(—CO NH—)成为一个坚固的平面。而多肽的主链，俗称肽链，可以看成是由一系列平面构成，平面与平面之间为碳原子隔开(见图1)。



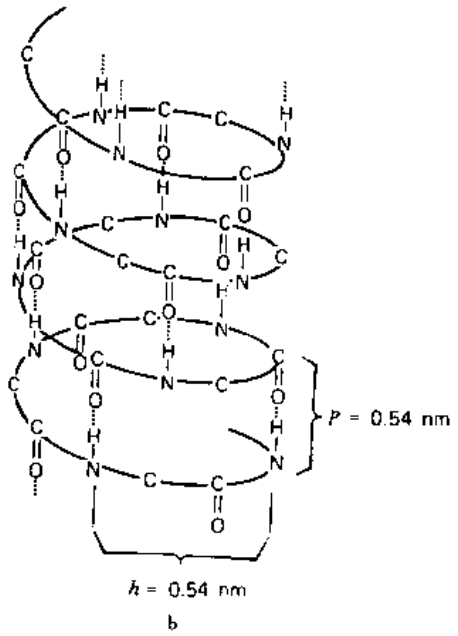
丝氨酰甘氨酰酪氨酰丙氨酰亮氨酸

图1 肽链中肽键平面示意图

蛋白质就是由众多氨基酸单体通过肽键连接而成。在肽链中，含 α-游离氨基一端称 N 端，而含 α-游离羧基一端称为 C 端。由于氨基酸数目、种类以及排列顺序不同，使蛋白质种类繁多。蛋白质可以是 1 条肽链组成，也可以是 2 条以上的肽链组成。含 2 条以上肽链的蛋白质是通过半胱氨酸侧链形成二硫键方式将肽链彼此连接起来。仅由肽链组成的蛋白质通常称简单蛋白质。许多蛋白质是由肽链和辅基组成的，而且这些辅基又是蛋白质行使其生物功能所必需的，如辅酶、卟啉等，或者是含糖（称糖蛋白）或含脂（脂蛋白），这类蛋白质统称结合蛋白。



a



b

图 2　α-螺旋结构示意图

蛋白质的结构是分级的，通常分 4 级。

一级结构是指蛋白质肽链的氨基酸排列顺序，二硫键的位置以及其他组分如辅基、糖和脂的连接方式和位点。因此，蛋白质的一级结构实际是指它的化学结构。

二级结构是肽链的准有规则（quasi-regular）特征，主要是肽链的走向，包括 α-螺旋、伸展肽链所形成的平行和反平行 β-折叠层（β-sheet）和 β-转折（β-turn），氢键在稳定蛋白质二级结构中起着主要作用。图 2 是肽链 α 螺旋的典型结构示意图。

三级结构是表示一条肽链的复杂三维空间结构特性，包括肽链在二级结构基础上卷曲形成的总体几何特征、各氨基酸侧链基团的位置及相互关系。各种蛋白质的这一结构赋于它具有特殊的生物功能。换言之，蛋白质三级结构的破坏将导致活性的丧失。

四级结构是描述具有多个亚基的蛋白质各个亚基之间通过怎样的方式组合成完整蛋白质。

具有天然结构的蛋白质在变性条件下，如加热或极端 pH 下或在变性剂（尿素、胍或有机溶剂等）存在下，蛋白质的高级结构，即二、三、四级结构完全破坏（图 3），从而丧失生物活性。然而在一定条件下，变性蛋白质亦可恢复或部分恢复其高级结构和生物活性，这就是蛋白质变性和复性。不同的蛋白质其变性条件基本相同，只是变性温度、pH 值、加热时间和变性剂浓度等方面有些差异。而变性蛋白质的复性条件却不尽相同，有些蛋白质变性后不能再复性，这就是所谓不可逆变性。



图 3　蛋白质变性示意图

按形状和一些物理性质，蛋白质可以分成两大类，即球蛋白和纤维蛋白（图 4）。球蛋白的肽链紧紧地卷曲成紧密的球状，而且通常溶于水并迅速扩散。几乎所有的酶、血液传送蛋白、抗体和营养贮存蛋白都属于球蛋白。

纤维蛋白是不溶于水，长的线状分子，肽链沿着一条轴伸展而不是卷曲成球状。大多数纤维蛋白在生物体中起结构和保护作用。头发和羊毛的α-角蛋白（α-keratin）、丝心蛋白（fibroin）和组成腱的胶原蛋白等都是典型的纤维蛋白。

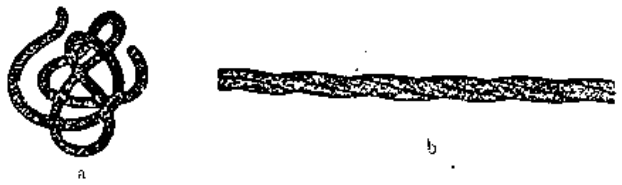


图4 球蛋白和纤维蛋白结构示意图
a. 球蛋白；b. 纤维蛋白

不同的蛋白质不仅化学结构（一级结构）不同，而且二、三、四级结构亦不同，因此，物理、化学性质亦不同。对于可溶性蛋白质，它们的基本性质如分子量、等电点、带电性质、亲水性质、对酸碱和热的稳定性、结合其他离子等都不同。而这些差异又为蛋白质的分离奠定了基础。

1.2. 蛋白质的生物功能和分类

根据蛋白质的形状和物理特性可分为球蛋白和纤维蛋白。亦可按蛋白质的生物功能来进行分类，从而了解蛋白质在生物体内的重要性。

（1）酶蛋白 酶是变化最多且具有高度专一催化活性的蛋白质。在细胞中，有机生物分子的所有化学反应几乎都是通过酶的催化反应来完成的。目前已发现2000多种不同的酶，每种酶都能催化它固有类型的化学反应。

（2）运载蛋白 存在于血液中的运载蛋白能结合专一的分子或离子并将它们从一种器官传送到另一种器官。血红细胞中的血红蛋白结合氧，通过血液流动将氧从肺带到外周组织，再释放出来进行产生能量的氧化反应。血浆中还含有脂蛋白，脂蛋白的作用是将脂从肝带到其他器官。另有一类运载蛋白则存在于细胞膜上，它们能专一地结合并运送离子、葡萄糖、氨基酸和其他营养物质穿过细胞膜进入到细胞内。

（3）营养贮存蛋白 许多植物的种籽贮存着丰富的营养蛋白供种籽胚胎发育和生长，如小麦、玉米和大米的种籽蛋白就是典型的贮存营养蛋白例子。鸡蛋内的卵清蛋白、牛奶中的酪蛋白等又是一类营养贮存蛋白。而动物组织内的铁蛋白则起贮存铁的功能。

（4）收缩运动蛋白 一些蛋白质能赋与细胞和机体具有收缩、变化形状和运动的能力。肌动蛋白（actin）和肌球蛋白（myosin）是在骨骼肌收缩系统以及许多其他非肌肉细胞中起作用的丝状蛋白。另一个例子是微管蛋白（tubulin），它组建成微管，而微管又是能推动细胞运动的鞭毛和纤毛的重要组成部分。

（5）结构蛋白 许多蛋白是作为支撑细丝、支撑“电缆”或支撑片层，从而使生物结构牢固或起保护作用。正如腱和软骨的主要成分就是纤维状蛋白——胶原，它具有非常高的伸展强度。皮革几乎是纯的胶原，因此具有很强的韧性和耐磨性。韧带（ligamemts）含弹性蛋白，它是能二维伸展的结构蛋白。此外，头发、指甲和羽毛主要也是由坚韧的不溶性蛋白——角蛋白（keratin）组成。而丝纤维和蜘蛛网的主要成分是丝心蛋白（fibroin）。

（6）防御蛋白 许多蛋白是有机体的保卫者，它们能抵抗其他外来者的入侵，保护有机体不受损害。脊椎动物的免疫球蛋白（称抗体）是由淋巴细胞制造的专业化程度很高的蛋白质。它们能识别入侵的细菌、病毒或外来蛋白，并与之沉淀或中和，使入侵者失去感染能力，保护机体健康。血纤维蛋白原（fibrinogen，又称凝血因子Ⅰ）和凝血酶（thrombin，又称凝血因子Ⅱ）是另一类防御蛋白，它们是使血凝结的蛋白（blood-clotting proteins），其作用是在血管系统受伤害时防止血液流失。此外，诸如蛇毒、细菌毒素和毒植物蛋白等从某种意义上来说也属防御蛋白，保护这些生物体不受外界侵害。

（7）调节蛋白 调节蛋白帮助调节细胞活性和生理功能，其中许多是激素，如胰岛素。它调节血糖代谢，维持血液中葡萄糖含量相对稳定，因此，广泛用于胰岛素依赖型的糖尿病治疗。垂体前叶的催乳素、生长激素、促黄体激素等，以及调节钙离子和磷酸根离子传送的甲状旁腺素等，都是属于蛋白质激素。当然，应该指出激素的功能作用是通过一系列相当复杂的过程来实现的。另一类调节蛋白被称为阻遏物（repressors），它们调节细菌细胞酶的生物合成。其他蛋白质还有为数众多的蛋白质，其功能异乎寻常，因而很难按生物功能来进行分类。如甜味蛋白；南极鱼中特有的防止血液冰冻的“抗冰冻蛋白”（anti-freeze proteins）；极富弹性的蛋白质如节枝弹性蛋白（resilin），它是某些昆虫翅膀铰链的主要组成部分。

由于蛋白质功能的多样性，因此种类繁多也就不足为奇。另一方面，即使是同一蛋白质，如细胞色素C，不同种属之间在化学结构上有很大差异，但这并不影响该蛋白质本质上的活性。因此，人们将在生物进化过程中不发生改变的氨基酸称“保守”氨基酸，而可变的氨基酸称“非保守”氨基酸或叫可变氨基酸。一般，保守氨基酸对于蛋白质的空间结构和生物功能都是必需的，而可变氨基酸则认为是非必需的，但往往与该蛋白质免疫性质相关。

1.3. 蛋白质与蛋白质和核酸的相互作用及其生理意义

1.3.1. 蛋白质与蛋白质的相互作用

蛋白质与蛋白质的相互作用在生物体内普遍存在，

也是一些具有生物活性的蛋白质发挥生理功能的第一步，例如抗体识别抗原、受体识别配体和酶识别底物等。这种作用的特点是专一性很高，类似于"钥匙与锁"之间的作用，两者之间的结合力较强，通过短程作用力形成的复合物较稳定。这种高选择性的作用有效地保证了机体对外界侵扰的抵抗、新陈代谢的正常进行及生长发育的调控。下面简述几种比较典型的也是比较重要的蛋白质与蛋白质之间的相互作用。

(1) 蛋白质类抗原与抗体的相互作用[1]　抗原是能引起免疫反应，即刺激机体产生抗体，同时又可与相应的抗体发生特异性结合的物质。除了少数人工合成的以外，天然抗原基本上属于蛋白质，如异种蛋白及同种异型蛋白等。蛋白质抗原都具有其特异的分子结构，其氨基酸排列顺序或空间结构稍有变化，便可改变其抗原特异性。抗体是在抗原刺激下由免疫细胞所产生的 γ 球蛋白，它能与相应的抗原或含有相应抗原成分的物质发生反应。尽管不同的抗原所产生的抗体不同，但抗体的基本结构却相似。

抗体与抗原结合后，可以中和相应抗原的致病作用，也可以增强单核细胞和吞噬细胞系统的作用，加速对抗原的清除作用。这样机体通过抗体与抗原的结合，实现免疫预防、自我稳定和自我监督。

(2) 受体与蛋白质类配体的相互作用[2]　受体是位于细胞膜上或细胞内的一些能首先与生物活性分子相互作用的物质，主要也是蛋白质。它有 3 个相互关联的功能，即通过高亲和力的特异过程识别和结合与其结构上具有一定互补性的配体，传递受体-配体作用后所产生的信号并产生相应的生物效应。属于蛋白质的配体主要是一些蛋白质类激素，例如胰岛素、生长激素等。激素与其受体的相互识别和结合是激素发挥其生理功能的第一步，这种结合具有高度专一性、可饱和性、可逆性、高亲和性和快速性。受体起到一个信息传递的作用。目前已知受体可以通过不同的途径来传递信息。激素与受体结合后可激活一系列酶的作用，引发一系列生理效应。因此激素与受体的相互作用相当于一个开关，结合后受体起到了放大作用。受体的这种作用保证了极微量的激素就可以发挥其生理功能。

(3) 酶与蛋白质类底物的相互作用[3]　酶是生物催化剂，是具有特殊功能的蛋白质，参与生物体内的代谢。酶使得高度复杂的生物体保持有序的生长发育，防止无序化的总趋势。因此，可以说酶是生命的基础。生物体内以蛋白质为底物的酶也有许多，如一系列蛋白水解酶，包括特异性的和非特异性的。这些蛋白水解酶在体内主要参与蛋白质的代谢。概括起来有 3 方面的作用：第一，蛋白水解酶能将异体蛋白质水解成氨基酸作为合成自身蛋白质的原料；第二，蛋白水解酶能快速清除体内多余的蛋白质类或多肽类激素，保证这些激素在体内有一定的半衰期和激素作用恰到好处，同时也保证体内蛋白质的新陈代谢；第三，使得各种酶或激素以酶原或激素原形式贮存于体内，这样就可以根据体内的生理需要及时将酶原或激素原活化成有活性的酶分子或激素分子。酶要发挥上述作用首先必须与底物互相识别，因此，两者之间必须在构象上要相互契合，即底物靠近酶的活性中心并与之结合。两者之间的结合靠的是静电引力、氢键和疏水作用。

1.3.2.　蛋白质与核酸的相互作用[4,5]

核酸和蛋白质是组成生命的两类基本物质，两者之间的作用贯穿整个生命过程。DNA 与某些碱性蛋白质相结合，组成具有折叠结构的染色体，使核酸相对稳定地存在于细胞中。在细胞的生长过程中，作为生命的遗传物质的 DNA 须经复制产生新的与本身相同的 DNA 分子并分配到子细胞中。DNA 经转录产生 mRNA，再经翻译合成蛋白质。这些过程中需要一系列酶参与，否则是无法进行的。蛋白质与核酸的相互作用包括两个方面：一是结构功能；二是基因表达调控。后者的作用更为复杂，涉及许多酶和蛋白质因子(见 2.3. 核酸在生物信息储存和传递中的作用)。

1.4.　蛋白质的改造

组成蛋白质的单体——氨基酸虽然只有 20 种，但由于组成不同，数目不同，排列顺序不同，因此彼此之间在高级结构、性质及功能等方面有很大差异。蛋白质的改造是通过物理、化学和分子生物学等手段将天然蛋白质改造成更适合于人类所需要的蛋白质，同时也为我们进行蛋白质结构与功能关系的研究提供必要的手段、方法以及物质基础。

1.4.1.　蛋白质的物理改性

蛋白质的物理改性是指通过蛋白质变性改变其原有的二、三级结构，而以新的结构代之。如球蛋白在变性条件下，将肽链拉直使之成为纤维蛋白用于织物。这一过程不改变肽链骨架的共价结构，只是原有高级结构完全破坏，代之以新的结构。

1.4.2.　蛋白质的化学改性

组成蛋白质的某些氨基酸含有特殊化学功能基团的侧链，这些基团可以和某些化学试剂起反应，从而改变基团的性质并将某些基团引入到蛋白质分子中，使蛋白质的性质发生变化。用此法亦可对蛋白质进行特殊标记。如临床检测上常用的放射免疫方法，就是将 ^{125}I 专一地标记在抗原蛋白(或多肽)分子的酪氨酸侧链上。蛋白质化学改性为研究活性蛋白质的结构与功能关系提供了一条很有用的途径，它能帮助了解蛋白质分子中哪类基团是

该蛋白质表现生物活力所必需的，而哪些又是不必需的。为此，目前已有一系列具有专一性的试剂以及反应条件供选择，但这一方法往往专一性不高，因为蛋白质分子中含有多个同样的侧链功能基团。亲和标记则是专一性很高的方法，通常用于酶的研究。改性试剂与酶的底物在结构上相似，它可以先与酶结合，然后再共价连接。

此外，利用某些活性蛋白质含有特殊的酶切位点或其他结构上的特殊性质，可以通过酶促半合成或化学半合成将蛋白质分子中的某些氨基酸进行置换，从而得到该蛋白质的类似物（analogue）。实验室就曾利用这些方法对胰岛素分子进行改造，得到一系列胰岛素类似物，为研究胰岛素结构与功能的关系以及胰岛素如何与它的受体相互作用提供必要的物质基础。

1.4.3. 蛋白质工程

蛋白质工程是近年发展起来的新兴学科，它是生物物理学特别是蛋白质晶体结构学和分子生物学相互结合的边缘、前沿学科。蛋白质晶体结构学的发展使人们能设计出具有新的功能的蛋白质和酶。分子生物学特别是重组 DNA 技术的发展，现在有可能改变蛋白质分子中的任何氨基酸顺序，包括取代、肽链延伸、肽链中插入新的氨基酸残基或删去一部分氨基酸残基，或者将两个或两个以上蛋白质融合在一起形成新的杂交蛋白质。而今，甚至可以通过全合成基因创造出新的蛋白质。

蛋白质工程是以蛋白质分子设计为基础，而蛋白质分子设计首先要有高分辨率的结构数据。目前蛋白质结构数据主要来自蛋白质的晶体结构分析结果，加上用核磁共振（NMR）、圆二色谱（CD）和其他方法所得到的蛋白质溶液构象数据，以及蛋白质结构与功能关系的资料。根据这些数据和资料可以知道蛋白质分子中哪些部分是该蛋白质表现活力所必需的，哪些是维持蛋白质特有的空间结构所必需的，而哪些又是非必需的。对于酶蛋白，能详细了解到它是如何与底物结合的，哪些基团参与这一结合，哪些基团处于催化活性中心，哪些部位参与调节作用等。而对于激素蛋白，则可知道哪些是与其受体结合的部位，哪些是信息部位。通过计算机模拟，就能设计出更符合人类需要的蛋白质突变体。为了证实上述设计是否正确、所得到的突变体是否比天然蛋白质更优越，这就要利用分子生物学的手段和方法将所设计的蛋白质突变体制造出来，然后再对突变体的性质和功能进行研究，最好能测定其晶体结构，从而了解这一突变体是否与设计一致。在制备蛋白质突变体时，一般先要用重组 DNA 方法，把目的蛋白质的基因克隆到表达质粒上，然后转化到酵母、大肠杆菌或者其他细胞内进行表达，从而可以获得重组蛋白质（recombinantproteins）。有了这一基础，即可着手进行对目的基因进行定点诱变（site directed mutagenesis），并获得突变的蛋白质。

蛋白质基因的诱变方法很多，利用能形成单链 DNA 的噬菌体作工具对插入基因进行诱变是最常用的方法之一。这里只举用经典的寡核苷酸作引物进行目的基因定点诱变作例子。这个方法是 1982 年由 Zoller 和 Smith[6] 提出来的（图 5）。

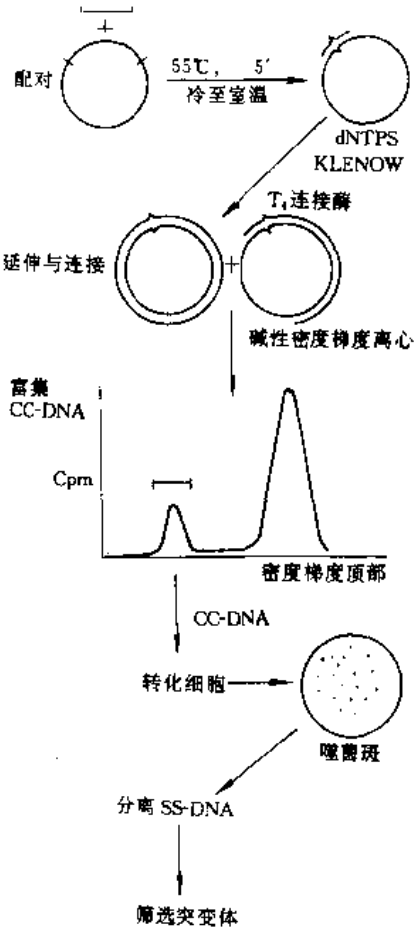


图 5 目的基因定点诱变方法示意图

其基本过程如下。

（1）制备含有目的基因或它的片段的 M13 单链 DNA。载体 M13 是一种具有单链环状 DNA 的丝状噬菌体，含 7.2kb（即含 7200 个核苷酸）。为了制备含有目的基因的 M13 单链 DNA，首先必需将目的基因插入到经过改造的载体 M13 上，然后把重组后的载体引入到宿主（常用的是大肠杆菌）内复制、放大，经筛选获得含目的基因的克隆，并用它制得含目的基因的 M13 单链 DNA。

（2）合成含有预定突变序列的寡核苷酸诱变引物。这个诱变引物中间部位是预定突变序列，而两端则是与目的基因互补序列。

（3）体外合成双链 M13DNA。将诱变引物 5′端磷酸化，然后与含目的基因的 M13 单链 DNA 混合，退火，此时诱变引物与目的基因欲诱变部位形成一小段错配的双链，用 DNA 聚合酶 I 的大片段酶将引物延伸成全长的互补链，并用 T4 DNA 连接酶封口，得到闭环双链 M13

DNA。

(4) 双链 M13 DNA 的收集。用超离心或凝胶电泳等方法将上述反应混合物进行分离，收集双链 M13 DNA。

(5) 筛选。将双链 M13 DNA 转化到大肠杆菌 F^- 株，用上述诱变引物做成标记探针，对转化产生的噬菌斑在不同温度下进行杂交，选出杂交的噬菌斑，它们可能含有所要求的诱变基因。

(6) 突变基因的鉴定。从筛选出的噬菌斑中制备 DNA，然后测定突变部位序列，若与预定序列相符者，即为所需突变基因。

后来对这一经典方法作了许多改进和发展，从而派生出多种改进方法，如缺口双链 DNA 法、双引物法、硫核苷酸负链法等，通过这些改进可使突变产率大大提高。

为了得到蛋白质突变体，须将突变基因（或突变片段）用酶切割下来，然后再装回到表达质粒上并转化到表达细胞内，经筛选得到能有效地表达蛋白质突变体的菌株，利用这一菌株发酵，并通过一系列的分离过程得到蛋白质突变体。利用上述方法毫无例外地都是用能形成单链的噬菌体载体为工具，这样就必须使目的基因或片段往返克隆于表达载体和噬菌体载体之间。在缺少较好的克隆位点时，利用这一过程是较麻烦并费时的。为此，Foss 和 Mcclain 于 1987 年发展了一种直接在表达载体上进行目的基因定位诱变的方法[7]，从而克服了经典方法中带来的问题。

1.5. 重组蛋白质

10 多年来，基因工程获得迅速发展，不仅方法上不断有所改进和创新，而且硕果累累。重组蛋白质是指通过基因工程所得到的蛋白质，也就是利用重组 DNA 技术将目的基因克隆表达到载体上，然后将其转化到细菌（如大肠杆菌、酵母等）或其他细胞内，在适当的培养条件下目的基因所表达出来的蛋白质。而今可以说：只要有完整蛋白质基因，就能通过基因工程的方法得到相应的重组蛋白质。这一过程中，两个主要问题必须很好解决。一是组建能高效表达目的基因的载体。因为众多的重组蛋白质都用于临床医药上，如果目的基因的表达水平不高，重组蛋白质的产量就受到限制，成本大大提高，因此很难得到实际应用。二是糖基化。不少蛋白质在体内发挥生理功能时必须是糖基化的，通常称糖蛋白，而且糖基化的位点、糖的组成和糖基化程度都会影响蛋白质的活性。因此，对于重组糖蛋白，选择好适当的表达体系就显得非常重要。

从目前上市或正在准备上市的重组蛋白质来看，除少数（如胰岛素）外，绝大多数是体内含量极少而又有重要生理功能的蛋白质，它们不可能从动物体内大量制备。因此，利用基因工程技术生产这类蛋白质不仅具有重要的社会效益，而且具有极大的经济效益。

表 1 列举了 15 种具有临床应用价值的重组蛋白质销售额发展情况[8]。表 1 可以帮助了解重组蛋白质在临床医药上的意义和价值以及发展趋势。事实上，目前通过审批已登记注册作为药物的重组蛋白质约有 20 多种，而正在进行临床试验或待批的重组蛋白质则数以百计。据估计，到 2003 年，重组蛋白质约占世界药物市场销售额的 10%。

表 1　15 种作药物用途的重组蛋白质销售情况估计

百万美元

产品名称	1987 年		1992 年		1997 年	
	美国	全世界	美国	全世界	美国	全世界
α-干扰素	14	55	135	565	290	1020
β-干扰素		5		20	10	35
CD4					30	45
Centoxin/						
E5 MAbs			55	75	115	220
红细胞生成素			600	1225	910	1845
血凝因子Ⅷ	10	10	140	235	270	445
γ-干扰素			15	25	35	45
G-CSF			295	405	550	870
GM-CSF			50	70	155	305
乙肝疫苗	100	105	105	260	275	
人生长激素	95	130	270	575	225	660
人胰岛素	65	175	245	625	405	1035
白介素-2			5	20	30	50
Orthoclone						
OKT3	5	10	55	90	95	160
tPA	5	60	180	230	85	120
总计	294	550	2150	4420	3480	7130

注：G-CSF ——粒细胞集落刺激因子；GM-CFS ——巨噬细胞集落刺激因子。

由于蛋白质在生命活动过程中具有非常重要的作用，因此围绕着蛋白质的分离、纯化、性质、结构测定、生物作用以及结构与功能关系等方面做了大量的研究工作，并积累了丰富的知识。但是，应该指出，在生物体内还有为数众多的蛋白质还没有被人们认识，特别是那些含量甚微而又具有重要生理意义的蛋白质还等待着去发现、去研究、去开发。随着世界人体基因数据库和 cDNA 数据库的建立，会有更多的蛋白质被人们发现，并通过基因工程把它们制造出来。那时，人们就有可能对那些蛋白质进行深入研究，同时也会有更多的重组蛋白质应用于临床，造福于人类。

2. 核　酸

依组成、结构和功能的不同，核酸主要有两类：DNA (deoxyribonucleic acid，脱氧核糖核酸) 和 RNA (ribonucleic acid，核糖核酸)。DNA 和 RNA 分别由单体——脱

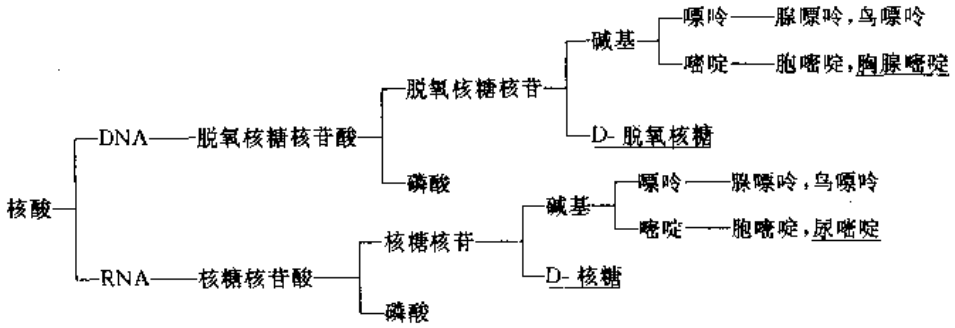


图6 核酸的组成分
下横线表示DNA和RNA间不同的成分

氧核糖核苷酸和核糖核苷酸通过3′,5′-磷酸二酯键连接而成。核苷酸由核苷和磷酸构成，核苷是碱基和糖（D-脱氧核糖或D-核糖）通过β-糖苷连成，见图6。DNA和RNA的组成成分主要不同是：前者含胸腺嘧啶和脱氧核糖，后者是尿嘧啶和核糖。其余3种碱基——腺嘌呤、鸟嘌呤和胞嘧啶以及磷酸基是相同的。在核酸中，还发现大量修饰的碱基和个别修饰核糖[9,10]。DNA中主要是6-甲基腺嘌呤和5-甲基胞嘧啶，而RNA中则有近百种修饰成分，其中大量是甲基化碱基，含量有多有少，个别tRNA中修饰成分共占20%之多。

2.1. 核酸结构[11,12]

分别由4种不同的脱氧核苷酸（dA，dG、dC和dT，

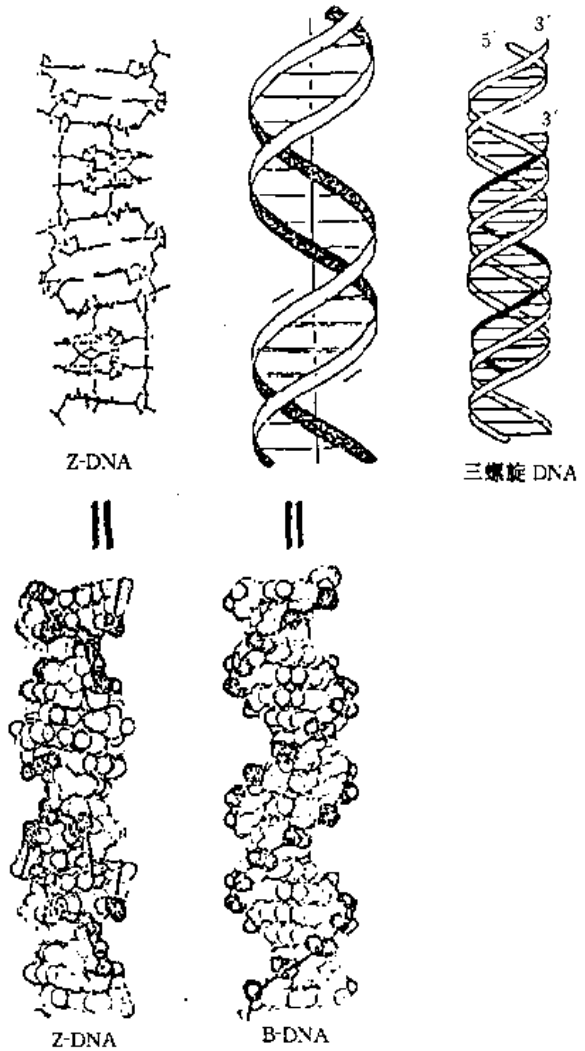


图7 DNA的二级结构模型
B-DNA、Z-DNA和三股螺旋DNA

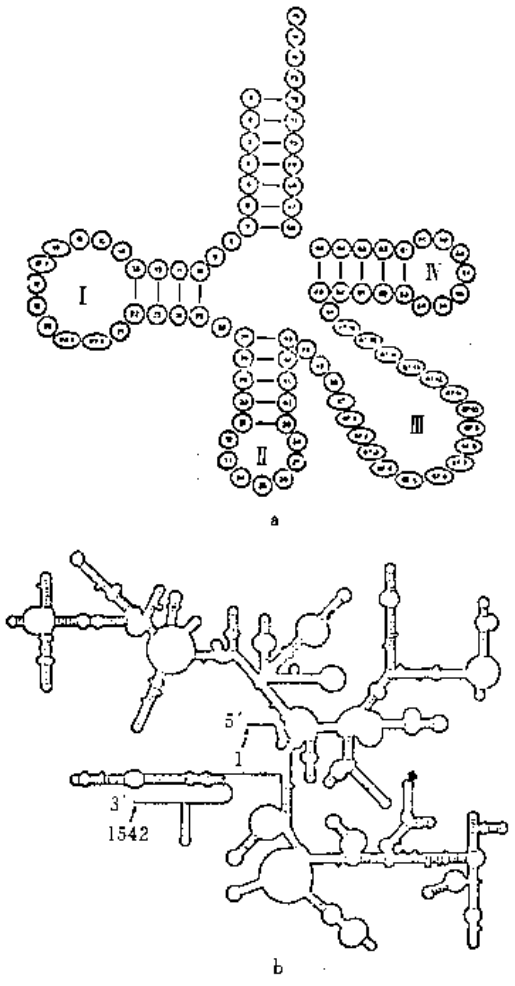


图8 RNA的二级结构举例
a. tRNA；b. 大肠杆菌16s rRNA

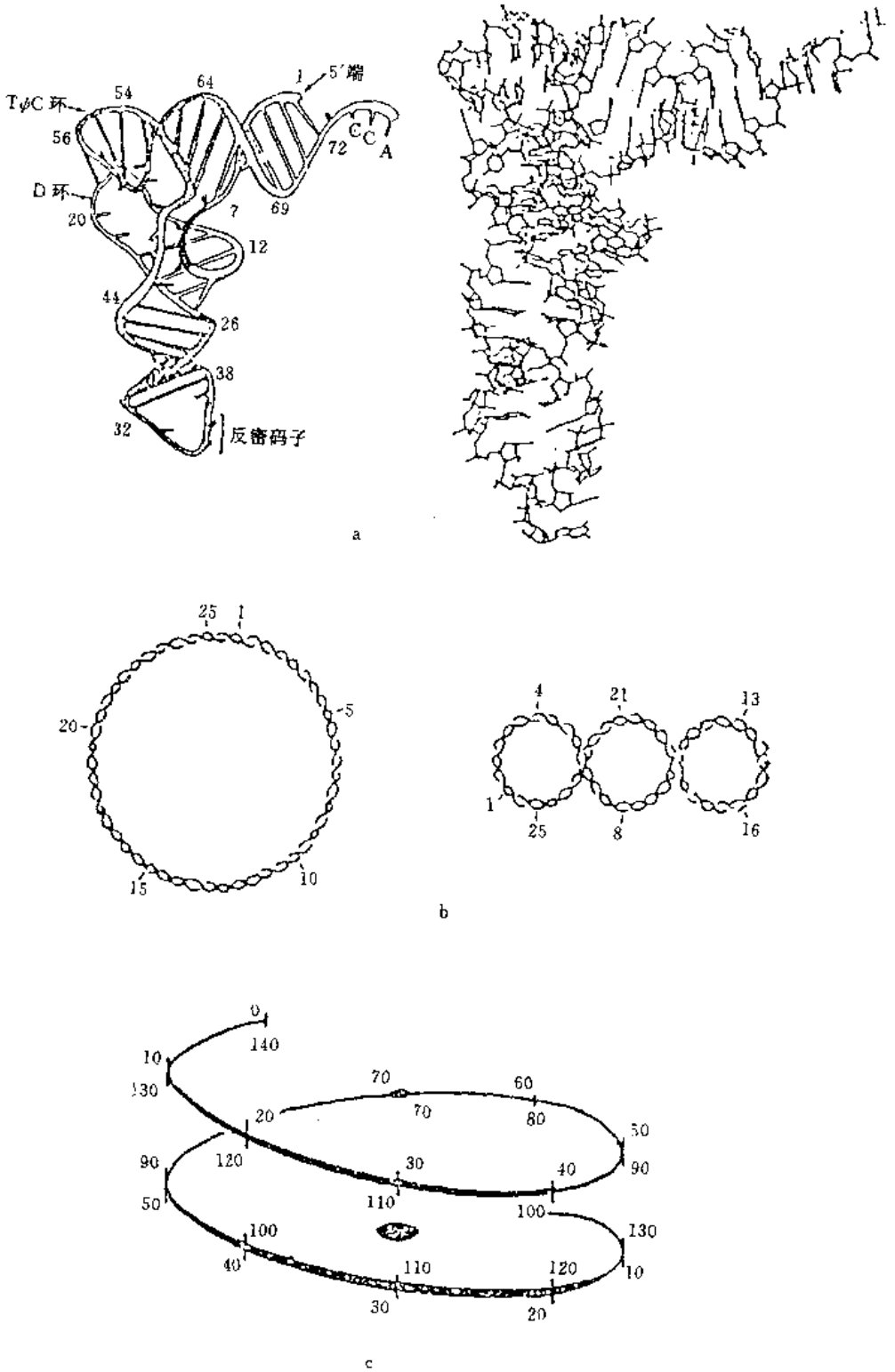


图 9 核酸的二级结构

a. tRNA；

b. 环状 DNA 的超螺旋结构（右图）；

c. 核小体

小写 d 常被省略）和 4 种不同的核糖核苷酸（A、G、C 和 U）依一定顺序排列而成的 DNA 和 RNA，称为核酸的一级结构。核酸一级结构是其高级结构的基础，也是生物功能的依据，如信使核糖核酸（mRNA）中 3 个核苷酸排列成的三联体密码决定蛋白质中的氨基酸性质，DNA 中的一些共性核苷酸排列能与特定的蛋白质相互作用，从而对基因表达起调控作用等。

DNA 二级结构是双螺旋结构，即两条完全互补的反向 DNA 单链通过 A—T 和 G—C 碱基配对形成螺旋状结构。1953 年 Watson 和 Crick 提出的是 B 型右手双螺旋模型，依环境等因素的不同，右手双螺旋可以是 A 型、C 型和 D 型等。1979 年 Rich 发现左手双螺旋 DNA。三（股）螺旋 DNA 的发现表明 DNA 二级结构的多样性。DNA 的二级结构模型见图 7。RNA 绝大多数是单链分子，其二级结构是由一定排列顺序的单链分子通过分子内部的碱基配对（A—U、G—C 和 G—U 对）形成，即 RNA 二级结构中，有单链区，也有双链区，通常 RNA 分子中约有 50% 的核苷酸形成双链。图 8 是 RNA 的二级结构示意图。DNA 有共性的二级结构，而不同 RNA 的二级结构差异很大。构成 RNA 二级结构单元有：茎环、内部环、分支环、突环和突起等（图 8）。

核酸的三级结构是在二级结构基础上形成的。t-RNA 的三级结构见图 9a，是从 X 射线晶体衍射得到的结果。目前也已得到 tRNA·氨酰 tRNA 合成酶·ATP 三元复合物的结构图。环状 DNA 由于其分子张力不能自由释放而形成超螺旋结构（图 9b 右图）。线状 DNA 则与蛋白质相互作用生成三级结构，如 DNA 环绕组蛋白形成核小体（图 9c）。

2.2. 核酸合成

2.2.1. 核酸的生物合成[13]

首先由生物小分子在一系列酶催化下生成核糖核苷酸。嘌呤核糖核苷酸的小分子原料是：天冬氨酸、甲酸（通过叶酸衍生物）、谷氨酰胺、甘氨酸、二氧化碳、核糖与磷酸以及 ATP、NAD^+等。嘧啶核糖核苷酸的原料是：天冬氨酸、甘氨酸、二氧化碳、核糖与磷酸以及 NH_3、ATP、NAD^+等。由上面得到的嘌呤核糖核苷酸和嘧啶核糖核苷酸为原料，在激酶和 RNA 聚合酶催化下连接成为 RNA 大分子。RNA 序列是由模板决定的，以 DNA 为模板合成 RNA 叫作转录（见 2.3.2.）。为了合成 DNA，首先必须由核糖核苷酸在酶催化下转变为脱氧核糖核苷酸，然后在激酶和 DNA 聚合酶催化下连接成为 DNA。DNA 聚合酶作用也需要模板，以 DNA 为模板合成 DNA 叫作 DNA 复制（见 2.3.1.），以 RNA 作模板则称为反转录。

2.2.2. 核酸的人工合成[14]

通过对核酸一级结构的了解，早在 30 多年前，人们就尝试用人工手段合成核酸小片段。60 年代初，合成的寡聚核糖核苷酸为破译遗传密码做出贡献。70 年代，中国科学家用化学和酶促合成相结合的方法，在世界上首次合成了一个与天然完全相同的（含有全部修饰核苷酸）RNA ——酵母丙氨酸 tRNA。人工合成 DNA 具有更为广泛的用途，如基因的人工全合成，促进了基因工程的发展，目前已有许多重组蛋白质的药物问世（见 1.5.）。人工合成小片段 DNA 用作探针和引物，分离鉴定已知的或未知的基因，对推动 PCR 技术的应用（见 2.4.3.）起到非常的作用。

核酸的人工合成方法有液相法和固相法两种，固相法已发展为全自动化的核酸（包括 DNA 和 RNA）合成，使用核酸合成仪，一个 50 聚体的核酸在 2h 内即可完成。但使用仪器自动化合成核酸的链长有一个限度，50 聚体以下较好，100 聚体以上则较困难。因此要得到更长的核酸分子，一般使用酶连接仪器合成的片段，对 DNA 用 DNA 连接酶，对 RNA 有 RNA 连接酶。

2.3. 核酸在生物信息储存和传递中的作用

2.3.1. DNA 复制[15,16]

DNA 复制是生物信息储存的最主要手段。真核生物的 DNA 复制远较原核生物复杂，但两者的复制机制和需用的蛋白质和酶有许多相同或相似点。DNA 复制除了需要模板（DNA）和原料（脱氧核糖核苷酸）外，已知有数 10 种蛋白质和酶参与 DNA 复制。主要有：DNA 拓扑异构酶、解链酶、单链结合蛋白、RNA 聚合酶、引发酶和引发体蛋白、DNA 聚合酶及其附属蛋白、DNA 连接酶、端粒酶以及一些与 DNA 复制发生错误需要修复的酶等。DNA 复制始于形成起始复合物，真核生物的起始复合物的生成见图 10。起始复合物形成后便开始复制。真核染色体 DNA 是多起始点并进行双向复制，在同一复制方向能够连续合成子链的模板（单）链叫前导链，另一模板（单）链称后随链，后者只能断续（不连续）合成小片断子链（即冈崎片段），再连接成子链。这样，就宏观而言，一条 DNA 双链可复制出两条 DNA 双链，每条双链中有一条链（母链）是原来的，故叫“半保留复制”。从微观而言，DNA 双链中，一条是连续复制的，另一条为不连续复制，所以称为“半不连续复制”。DNA 复制是由生物多聚体相互作用完成的，包括 DNA/蛋白质和蛋白质/蛋白质等相互作用，目前对这类相互作用已有许多了解。

生物信息的传递是由“转录”和“翻译”组成的，近 20 年陆续发现，转录和翻译得到的初始产物（也叫前

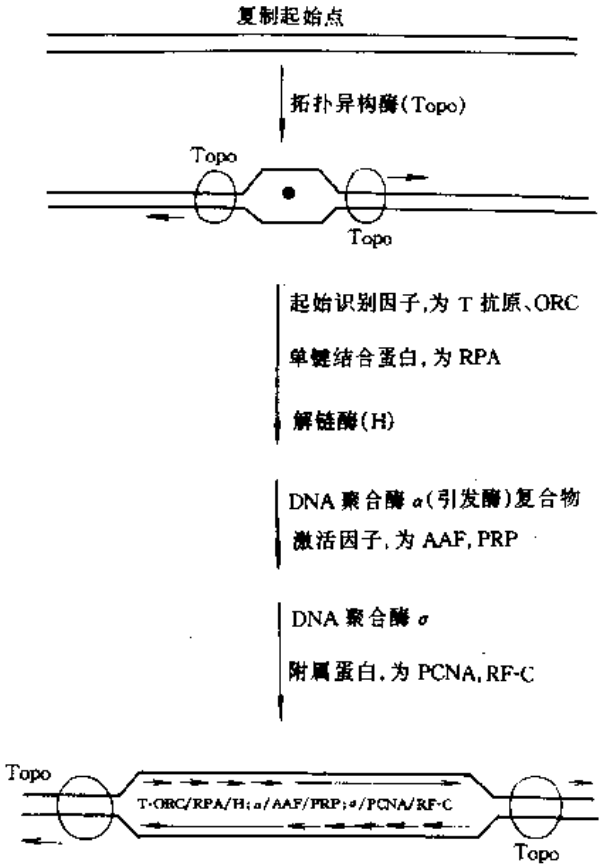


图 10　真核生物 DNA 复制起始复合物的生成
复制叉上的蛋白质和酶，箭号为复制方向

体）必须进行后加工，才能生成成熟的、有生物功能的 RNA 和蛋白质，分别叫“转录后加工”和“翻译后加工”见图 11。

2.3.2. 转　录[17~19]

转录是信息传递也即基因表达的关键步骤。转录需要 DNA 模板和原料——4 种核糖核苷酸，在 RNA 聚合

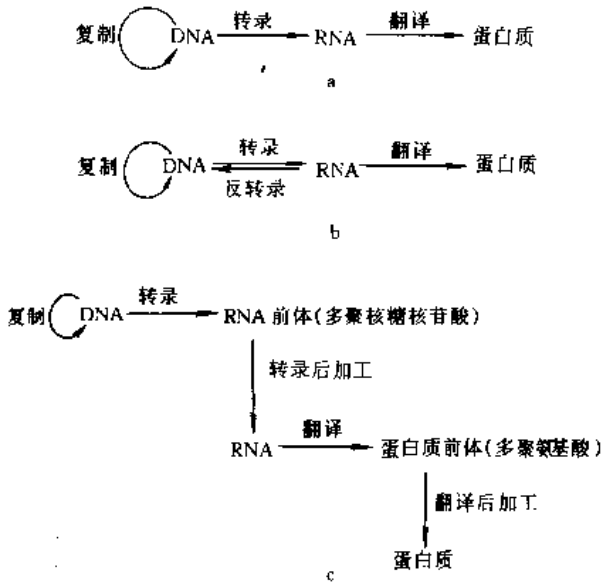


图 11　生物遗传信息传递示意图
a. 中心法则（1958 年 Crick 提出）；
b. 发现“反转录”，对中心法则的补充；
c. 发现“后加工”，信息流向示意图

酶催化下进行。原核生物 RNA 聚合酶只有 1 种，它催化不同种类 RNA 的生成；真核生物至少有 3 类 RNA 聚合酶，它们分别转录得到不同的 RNA 产物，其中 RNA 聚合酶 Ⅱ 催化蛋白质基因转录，产生 mRNA。蛋白质基因中，除了启动子和终止子外，有许多特征的共同序列（叫做顺式作用元件），这些序列能够被专一的蛋白质因子（称为反式作用因子或反式调控因子）所识别和结合。顺式作用元件（DNA）和反式作用因子（蛋白质）相互作用是影响转录效率和调控转录的重要因素。图 12 表示一些真核生物的顺式作用元件（核苷酸序列），它们分别有序地位于转录起始点周围及其上下游，并列出一些反式作用因子和 RNA 聚合酶的作用位点。

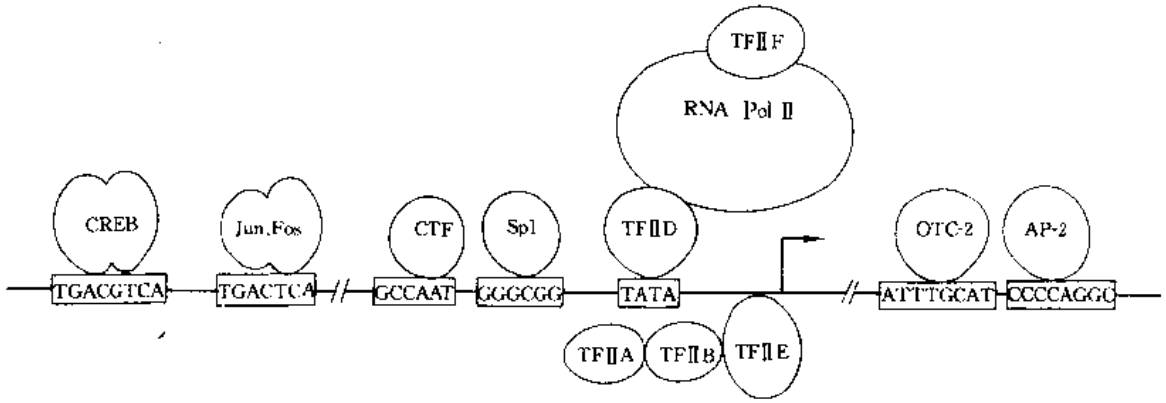


图 12　真核生物蛋白质基因的顺式作用元件及其与反式作用因子的相互作用
箭头为转录起始点。RNA Pol Ⅰ：RNA 聚合酶 Ⅰ；TF Ⅰ：转录因子 Ⅰ

2.3.3. 转录后加工[17,20]

转录后加工是基因表达的必须过程（见图11）。加工大致可归纳为以下4个方面：①切除转录初级产物中的"多余"序列，包括前体中的内部序列（内含子）和外部序列（5′端和3′端的）。其中切除内含子叫"剪接"（splicing），剪接包括剪切和连接两个过程[21]。mRNA前体剪接需要一组核蛋白体颗粒snRNP参与，其他剪接种类有自我剪接（self-Splicing）和酶促剪接等。②进行修饰（modification），产生RNA分子中的修饰成分（稀有成分）。③末端添加，如戴帽（capping）——mRNA5′端的m^7GpppG_p等，接尾（tailing）——tRNA3′端的CCA和mRNA3′端的多聚（A）等。④某些RNA前体需要进行编辑（editing），编辑是增加、删除或改变RNA前体中的一些核苷酸[22]，使之得到成熟的或能正确编码的RNA分子。剪接和编辑必须形成剪接体（spliceosome）和编辑体（editosome）才能进行。这两种颗粒体都是RNA和蛋白质组成的复合物，其中RNA起着重要作用。

2.3.4. 翻 译[23~25]

翻译是在核糖体中以mRNA为模板合成蛋白质，蛋白质的氨基酸序列由mRNA中的核苷酸序列所决定，3个核苷酸对应编码1个氨基酸（见遗传密码字典）。翻译所用的生物多聚体主要是：核糖中的RNA（原核生物3种，真核4种）和蛋白质（原核30～40种，真核70～80种）、tRNA（包括同工tRNA，真核生物有近百种）和氨酰tRNA合成酶、mRNA以及翻译过程中起作用的蛋白质因子——起始因子（真核有近20种）、延伸因子和释放因子等。氨基酸是先由专一的tRNA携带，然后受mRNA密码子顺序指导进入核糖体。催化氨基酸与tRNA反应的酶是氨酰tRNA合成酶，tRNA与合成酶的相互作用研究是近年来的热点。翻译过程包括起始、延伸和终止3个阶段，除了核糖体、tRNA和mRNA外，每个过程都有大量蛋白质因子参与，生成一系列中间复合物。图13是真核生物翻译起始复合物的生成示意图。近年来核糖体研究进展有：①核糖体中被tRNA识别的位点，除了A位和P位外，还存在E位，是空载tRNA通过构象变化离开核糖体的部位；②1992年报道，核糖体中的肽基转移酶活性与23SrRNA的第Ⅴ结构域有关，提出肽键的生成可能是由核酶催化的；③自然界存在的一类毒蛋白叫核糖体失活蛋白（RIP），能专一地作用于核糖体大亚基rRNA，从而导致核糖体解聚并丧失翻译活性[26]。

翻译后加工（图11）也是一个非常重要和复杂的过程[27]。以上介绍的核酸在生物信息储存和传递中的作用是核酸的极为重要的功能。核酸的功能还有很多，其中核酸的催化功能，特别是具有催化功能的RNA，即核酶的发现和深入研究[28,29]，对于改变长期以来认为酶必须是蛋白质的传统观念，对于分子进化研究都有指导意义，人们已开始寻找更多的天然核酶，以阐明一些悬而未决的生物学问题，同时由于设计的核酶能够专一地定点切割RNA分子，可用于阻断基因表达，这一技术日显实际用途（见2.4.2.）。

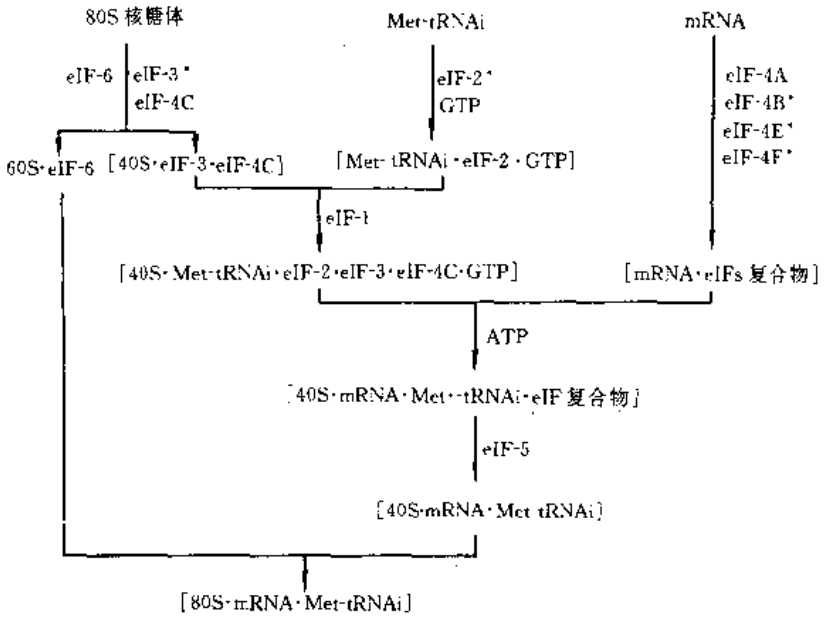


图13 真核生物翻译起始复合物的生成

eIF—真核翻译起始因子；

* 表示已知存在磷酸化位点的蛋白质因子

2.4. 核酸应用

2.4.1. DNA 重组和基因工程[30]

DNA 重组是细胞内经常发生的，它在生物进化、物种变异和基因表达调控等方面具有重要意义。体外 DNA 重组是指分离纯化或人工合成的 DNA（目的基因）在限制性内切酶和 DNA 连接酶等帮助下实现与载体（质粒、噬菌体或病毒）定点连接生成重组体——重组 DNA，转化和导入宿主细胞，利用载体 DNA 在宿主细胞中能进行复制同时带有筛选标记的特点，经过筛选和扩增，产生目的基因所编码的多肽或蛋白质，人们将这一套体外 DNA 重组技术称为“基因工程”。为了得到高效表达，需要考虑 DNA 重组体在宿主细胞中复制、转录、转录后加工、翻译以及翻译后加工的整个过程，特别是高效转录和翻译的条件。目前已有许多稀有来源的药物可用基因工程手段制造，产生重组蛋白质（见 1.5.）。基因工程的目的是将天然蛋白质通过 DNA 重组技术大量地生产出来。将基因工程和蛋白质结构研究相结合，发展成“蛋白质工程”，蛋白质工程目的是对天然蛋白质进行改造，制造出新的优良蛋白质[31]（见 1.4.3.）。

2.4.2. 基因治疗[32]

原先是指将外源基因导入患者体内以治疗由于基因缺陷引起的遗传病，即将正常的有功能的基因转移到患者基因组的特定部位上，以替代缺陷基因发挥作用。广义的基因治疗包括导入外源基因抑制或阻断患者的有害基因表达，以及导入能表达细胞因子的基因以提高患者的免疫力等。基因导入所用载体目前常用的是反转录病毒，因为它感染细胞后，能稳定地整合到宿主细胞基因组，并有效表达和传替子代细胞。反转病毒还可用作多基因表达的载体。基因导入方法有体内法（in vivo）和重体内法（ex vivo）两种，前者是将含治疗基因的重组载体直接用于人体，后者是在体外将治疗基因导入细胞，再用于人体。

阻断有害基因表达的基因治疗，如反义（核酸）技术[33]和核酶技术[34]。反义技术的提出和应用已有 40 年历史。反义核酸有反义 RNA、反义 DNA、化学修饰的反义 DNA 和反义肽核酸等。直接使用除了有效、稳定外，还必须价廉，这是目前急待解决的问题。另外，导入反义核酸基因，表达的反义 RNA 也能达到阻断基因表达的目的，如用于肿瘤治疗。反义核酸阻断基因表达的原理见图 14。还有人用形成三股螺旋 DNA 技术阻断有害基因表达。

核酶是一类具有生物催化功能的 RNA，于 80 年代初发现。自然界的反义 RNA 调节体内基因表达，而自然界的核酶与复制和剪接等生物功能有关。80 年代后期，

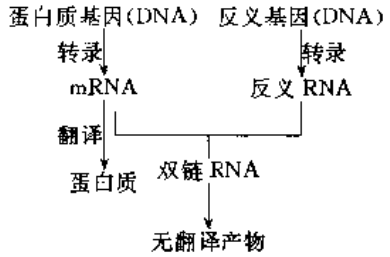


图 14　反义 RNA 抑制基因表达

依据核酶的 RNA 限制性内切酶活性设计了定点切割 mRNA 和病毒 RNA 的核酶，能够在体外、细胞中和活体内破坏靶 RNA。近年来针对 HIV、肝炎病毒、肿瘤等，应用核酶技术获得初步结果，能够抑制这些有害基因的表达。上述实验是通过导入核酶基因进行的，因为核酶必须是 RNA 分子，在体内很稳定而限制其直接使用。因核酶的设计一般兼有反义和切割功能，因此核酶技术用于基因治疗可能较反义技术好些。

基因治疗是吸引人的，但仍有许多问题有待解决。基因治疗原理可用于制造新性状的转基因生物，特别是培育转基因动植物。

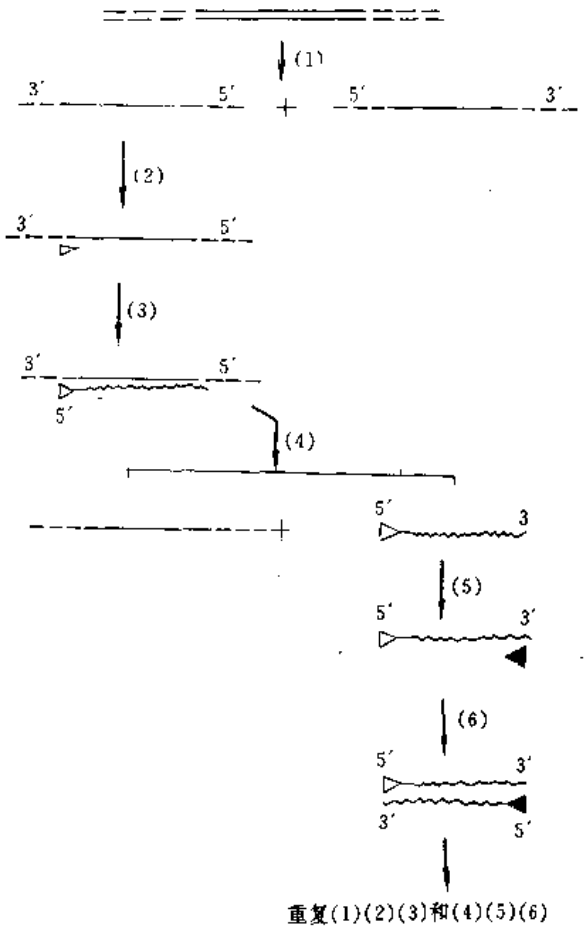


图 15　PCR 原理示意图

2.4.3. 聚合酶链式反应 (PCR)[35,36]

PCR是基于DNA复制原理而发展起来的一项革命性的新技术，在理论上和实际上具有非常重大的意义。PCR原理见图15。很少量的DNA（RNA则反转录得到cDNA）经过升温解链产生两条单链，①加一条引物退火（降温）；②用DNA聚合酶使链延伸；③再次升温解链；④加入第二条引物；⑤DNA聚合酶延伸；⑥如是循环（利用反应中的两条引物和DNA聚合酶，只是反复改变温度），即可指数倍增加DNA量。PCR的关键是有足够量的两条引物，引物的设计依赖于所要扩增的基因两端的序列，同时要用耐高温的DNA聚合酶。目前市场上有各种不同来源的高温DNA聚合酶供应，也有反复变温的PCR仪器出售。PCR已广泛用于分子生物学、分子遗传学、基因工程、医学诊断和临床检验，以及环境监测、考古和司法鉴定等各个方面，此法具有简便、快速、灵敏和特异等优点，但有时出现不忠实性，应予注意排除。

3. 糖 类

含糖生物大分子包含聚糖（polysaccharides）和糖复合物（glycoconjugates），聚糖（多糖）是糖的聚合体，糖复合物是寡糖与蛋白质(或肽)或脂质通过共价结合形成的化合物。

3.1. 聚 糖[37,38]

聚糖（多糖）由单糖组成，有同聚糖（称均聚糖）和杂聚糖，同聚糖由相同的单糖组成；杂聚糖包含不止一种单糖，并包含糖链中糖的羟基被其他基团如磷酸基、硫酸基等取代的糖，如L-鹿角菜胶聚糖。单糖是含多羟基的分子，其骨架由碳原子组成，无分支。除一个碳原子外，每个碳原子均结合羟基，除外的这个碳原子以羰基存在。羰基在糖链末端为醛糖，若在其他位置为酮糖。根据单糖所含的碳原子数，分为丙糖、丁糖、戊糖、己糖、庚糖等。所有的糖都含有一个或多个不对称碳原子，因此单糖都具有立体异构体。己糖亦可由C-1位醛基与任一个羟基形成环状结构存在，6-和5-原子环是最稳定的环，6-原子环称吡喃环，5-原子环称呋喃环。环的闭合形成半缩醛，产生新的不对称，即异头碳原子α和β；并可有不同的构象，6-原子环糖的构象有椅式、船式和扭船式。单糖缩合形成聚糖。自然界存在的、具有功能的聚糖多数是长链同聚糖，如淀粉、糖元、纤维素等或两种分子交替形成的共聚体，如糖胺聚糖。同聚糖的生物合成是在相关合成酶（纤维素合成酶、糖元或淀粉合成酶等）的控制下，将核苷酸糖（纤维素为GDP-D-Glc，淀粉为UDP-D-Glc）提供的糖基加至寡糖或聚糖链。杂聚糖加上的糖与主链的糖基可以不同。同聚糖是由单一形式的糖单元以单一的键合连接起来的糖链，其构象是有规则的，这种规则形态的形式可看作是一个螺旋。聚糖链的构象与糖单元的键合构象相关，$\beta1\rightarrow4$、$\alpha1\rightarrow3$键合的吡喃葡糖和$\alpha1\rightarrow4$键合的半乳糖为锯齿形，$\beta1\rightarrow3$键合的吡喃葡糖为U字形，$\beta1\rightarrow2$键合的吡喃葡糖为扭转形。锯齿形键合形成的糖链中，糖单元与螺旋轴几乎平行，像一个拉开的螺条形状，称为螺条型；U字形键合形成的糖链像一根能以各种伸展状态存在的柔软弹簧，链的构象呈空心螺旋，称为空心螺旋型；扭转形键合难于呈有序的构象，称为皱褶型，这种构象在生物体中罕见；$\beta1\rightarrow6$键合的吡喃葡糖，糖环能够绕着额外的键旋转，使旋转自由度增大，糖链呈松散结合状，称为松散结合型。

(1) 纤维素 (cellulose)[39] 是自然界存在的最丰富的和最简单的结构聚糖，是高等植物细胞壁的主要组成成分，棉花几乎是纯纤维素（98%），亚麻（80%）、黄麻（60%～70%）和木质（40%～50%）中亦含有相当高的纤维素，并且是某些藻类的组成成分和细菌合成产物。纤维素存在于细胞外，是细胞壁聚糖，由$\beta1\rightarrow4$键连接的D-葡萄糖组成的、无分支直链聚糖。

(2) 淀粉 (starch)[40] 广泛存在于植物中，是植物的主要能量贮存物质，有α-直链淀粉（α-amylose）和支链淀粉（amylopectin）两种，大多数淀粉含15%～30%直链淀粉。直链淀粉是由$\alpha1\rightarrow4$键合的葡萄糖组成的、无分支的直链聚糖；支链淀粉是高度分支的，其骨架糖链亦为$\alpha1\rightarrow4$键合，支链则为$\alpha1\rightarrow6$键合，平均间隔12个葡萄糖有一个分支，支链长约12个葡萄糖。在溶液中两者都形成微团。

(3) 糖元 (glycogen)[41] 是动物组织中的贮存聚糖，肝脏和肌肉中特别丰富。糖元是高度分支的葡萄糖聚糖，其骨架糖链亦为$\alpha1\rightarrow4$键合，支链为$\alpha1\rightarrow6$连接，每间隔8至10个葡萄糖基有一个支点。

(4) 葡聚糖 (dextran)[42] 亦是具分支的葡萄糖聚糖，是酵母和细菌的贮存聚糖。骨架糖链由$\alpha1\rightarrow6$连接，分支点的性质随不同的微生物而变化，可以是1→2、1→3或1→4键合。

(5) 甲壳质 (chitin)[43] 是昆虫和甲壳动物的硬外壳结构成分。甲壳质很少单独游离存在，通常与蛋白质共价结合或成为复合物存在于甲壳动物的外壳。是*N*-乙酰葡萄糖胺以$\beta1\rightarrow4$键缩合组成的同聚糖。

(6) 半纤维素 (hemicellulose)[44] 存在于植物细胞壁，在陆生植物中是除纤维素和果胶（pectins）外的细胞壁聚糖。根据其所含单糖基可分为若干类，有同聚糖和杂聚糖。木聚糖（D-xylans）是最普通的半纤维素，分子的骨架是$\beta1\rightarrow4$键连接的木糖吡喃基直链聚糖，典型的例子是细茎针茅草中的木聚糖，只有一个支点位于木糖基的C-3位。阿拉伯木聚糖（L-arabino-D-xylans）是高度分支的聚糖，谷胶的木聚糖其骨架链为$\beta1\rightarrow4$连接，单

个 α-L-阿拉伯糖基通过 1→3 键无规连接于木聚糖链。在十字花科植物种子中则以另一种形式存在，其骨架是 α1→5 连接的阿拉伯聚糖链，支链为 D-Xylα1→3L-Araα1→连接于阿拉伯糖基的 C-3 位。阿拉伯半乳聚糖（L arabino-D-galactans）是半纤维素的另一类聚糖，亦是高度分支的，骨架为 β1→3/6 键合形成的聚半乳糖链，支链含有 L-Ara、L-Rha、D-Glc 等，典型的例子是海松和无花果的阿拉伯半乳聚糖。此外还有甘露聚糖（D-mannans）、半乳甘露聚糖（D galacto-D-mannans）和葡糖甘露聚糖（D-gluco-D-mannan），它们的骨架都是以 β1→4 键合形成的甘露糖链，其链长、支点的性质、支链的糖基种类以及支链的长短，因不同来源而异。

3.2. 糖复合物

糖复合物主要有两类：一类为糖与蛋白质（或肽）结合形成，包括糖蛋白、蛋白聚糖和肽聚糖；另一类由糖与脂质结合形成，包含糖脂和脂多糖。

3.2.1. 糖蛋白[44~53]

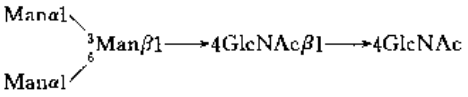
糖蛋白（glycoproteins）是一或多条糖链共价连接于多肽骨架的生物多聚体，广泛存在于动物、植物、微生物中。生物体中存在的大多数蛋白质是糖蛋白，如酶、载体蛋白、免疫球蛋白、结构蛋白等。鸡蛋清中除占总蛋白量 3%的溶菌酶不是糖蛋白外，其余均为糖蛋白，占人体总蛋白质¼～⅓的胶原蛋白也都是糖蛋白。不仅细胞的膜结构中存在糖蛋白，细胞核、细胞质、细胞外液和细胞间质中亦含有丰富的糖蛋白。细胞质膜上的糖蛋白，其亲水的糖链总是位于膜的外侧。早期依肯先在粘蛋白和血清中发现两种结构不同的糖蛋白，将其分为粘蛋白型和血清型两类，其寡糖与肽链的连接方式前者为 GalNAcα1-Ser/Thr，后者为 *N*-GlcNAcβ1-Asn。以后发现，后者不仅存在于血清中，其他许多糖蛋白也具有这样的连接方式，因此，要用 Asn-或 *N*-连接的糖蛋白来表示，其寡糖相应称为 *O*-连接和 Asn-或 *N*-连接的寡糖。糖蛋白中糖链与肽链的连接方式，除以上常见的两种外，还有 Ara-Hyp，Gal-Hyl，Man-Ser/Thr，Xyl-Ser 以及罕见的 Gal-Hyp，Gal-Ser，Gal-Cys，Glc-Cys 等。对纯化的糖蛋白的分析揭示在同一条肽链上往往含有两种连接类型的寡糖。

两类糖蛋白中的寡糖具有十分不同的结构特征。*O*-连接的糖蛋白中寡糖链变化很大，没有规律性，可从仅有一个糖基到多达十几个单糖组成的有分支的寡糖链。根据糖和蛋白连接键中的糖和氨基酸残基的性质，可分为若干亚型，除前面已提到的和 GalNAc-Ser/Thr 外，还有存在于细胞质和细胞核中的 *O*-GlcNAc 型。

除少数外，如酵母和真菌中的糖蛋白、*O*-连接的寡糖一般不含 Man。含 Man-Ser/Thr 结构的糖蛋白中的寡糖结构与一般 *O*-连接的寡糖明显不同，如沙蚕表皮中的 GlcUAα1→6Man-Ser/Thr，啤酒酵母中的 Manα1→3Manα1→2Manα1-2Man-Ser/Thr；

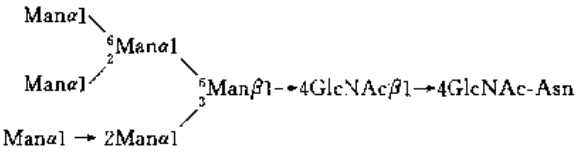


N-连接的糖蛋白中的寡糖一般都含有一个共同的五糖核心：



在这五糖核心上再连接其他糖基，形成 3 种不同类型的寡糖链：

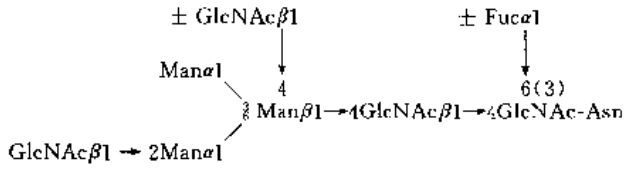
（a）高甘露糖型（high mannose type），只包含 Man 和 GlcNAc 两种单糖，连接在五糖核心上的糖链均由 Man 组成，通常是分支的，最简单的结构为：



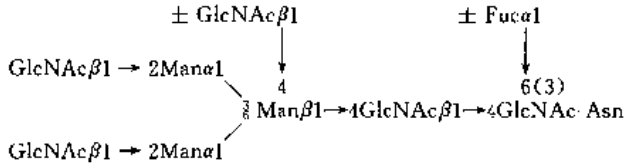
（b）复合型（complex type）或 *N*-乙酰乳糖胺（Galβ1→4 GlcNAc）型，除 Man 和 GlcNAc 外，还含有 Gal、Fuc 和唾液酸。在五糖核心的 αMan 上连接 *N*-乙酰乳糖胺，乳糖胺中的半乳糖基可被唾液酸取代或不取代。核心 αMan 上可连接 1～5 个乳糖胺，形成具有 1～5 条支链的寡糖，通常相应地称为单、二、三、四、五天线寡糖。它们相应的基本结构见图 16。五天线寡糖在禽类的糖蛋白中出现，第五个 *N*-乙酰乳糖胺连接在核心五糖的 α1→6Man 的 C-4 位羟基。核心五糖的 βMan 的 C-4 位羟基可以被 GlcNAc 取代或不取代，在 C-4 位取代的 GlcNAc 称为平分型（bisect）GlcNAc。核心五糖还原末端的 GlcNAc 的 C-3 位（植物来源）或 C-6 位（动物来源）羟基可以被或不被 αFuc 取代。复合型寡糖的支链除 *N*-乙酰乳糖胺（Galβ1→4GlcNAc）外，结构中支链的 GlcNAc 的 C-3 或 C-4 位、Gal 的 C-2 位羟基可被 αFuc 取代，Gal 的 C-3 或 C-6、GlcNAc 的 C-6 位羟基可被 *N*-乙酰神经氨酸取代，还可在一条支链上有乳糖胺的重复结构，即聚乳糖胺。

（c）杂交型或混合型（hybrid type），既有高甘露糖链又有含 *N*-乙酰乳糖胺的糖链连接于核心五糖的 αMan。连接于核心五糖的甘露糖链可以有分支或无分支，而且往往位于核心五糖的 α1→6Man 上；连接于核心五糖的 αMan 的 *N*-乙酰乳糖胺的糖链可以是一条链或两条链。核心五糖的 βMan 的 C-4 位羟基可以被 GlcNAc 取代或不取代（图 17）。

单天线

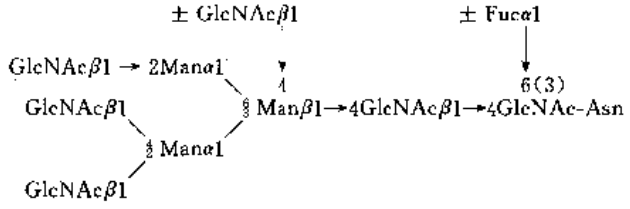


二天线

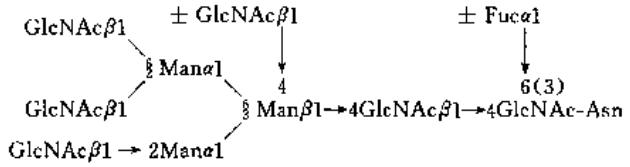


三天线

2,4 支链



2,6 支链



四天线

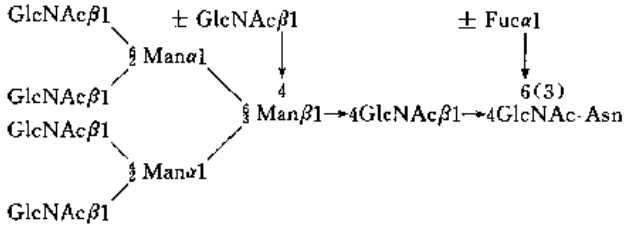


图 16 复杂型寡糖的基本结构

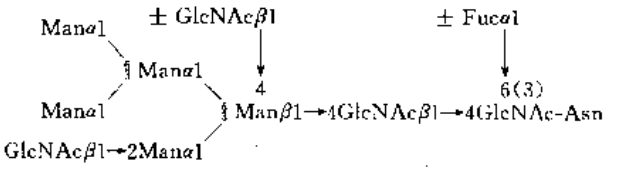


图 17 杂交型寡糖的一般结构

在细胞质和细胞核中存在另一类重要的糖蛋白，它们只含一个 GlcNAc 基，以 *O*-糖苷键连接于肽链，称为 *O*-GlcNAc 糖蛋白。其中研究得最广泛的是位于细胞核膜两边的细胞质和核质的表面的核微孔复合体。

O-连接的和 *N*-连接的糖蛋白的生物合成亦是绝然不同的。*O*-连接的糖蛋白的合成无需寡糖脂质中间体的过程，以 GalNAc-Ser/Thr 连接的糖蛋白为例：UDP-GalNAc 为糖供体，多肽（α1-*O*-Ser/Thr）*N*-乙酰半乳糖胺基转移酶催化，*N*-乙酰半乳糖从 UDP-GalNAc 转移到接受体的 Ser/Thr。寡糖链的延伸，亦是以核苷酸糖为糖供体，由专一的糖基转移酶催化，糖基从供体转移至接受体的糖基上。*O*-连接的糖蛋白的寡糖的几种基本结构的合成见图 18。*N*-连接的糖蛋白虽然亦是以核苷酸糖为糖供体，但分两个不同的阶段装配完成。第一阶段由专一的糖基转移酶催化，经过磷酸多萜醇（Dol-P）循环反应顺序，糖基一个一个地从核苷酸糖转移至载体脂质磷酸多萜醇，合成寡糖-脂质中间体 $Glc_3Man_9GlcNAc_2$。然后，完整的寡糖-脂质通过寡糖转移酶的催化，直接转移到新生肽链。这一过程在内质网进行。衣霉素阻断寡糖脂质中间体合成的第一步，即 GlcNAc-PP-Dol 的合成，从而抑制 Asn-连接的糖蛋白的合成。这一阶段的装配，在所有的真核细胞中都是相同的。装配的第二阶段是寡糖的加工，前身寡糖转移到蛋白质后，经糖基转移酶和糖苷酶的催化，在寡糖前体中除去或加上糖基，寡糖被广泛地修饰和加工，形成成熟的 Asn-连接的寡糖。寡糖前体的加工在内质网中开始，大多数反应在高尔基体进行，并在高尔基体完成。寡糖的加工与寡糖-脂质的合成和转移不同，不同种属的生物，不同的组织和细胞，可有许多种不同的途径完成寡糖的加工，产生各种各样结构不同的寡糖，这

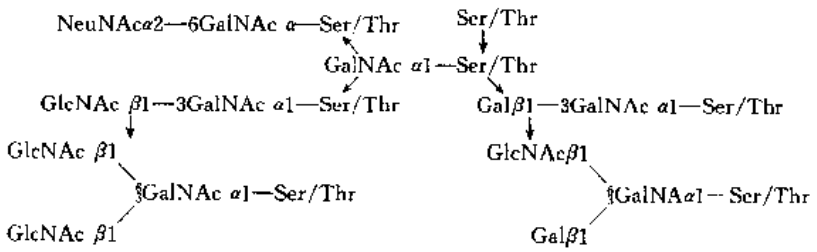


图 18 *O*-连接的几种寡糖的基本结构的合成途径

些途径由糖基转移酶和糖苷酶的专一性控制。由于寡糖的合成不是由模板控制，而是由糖基转移酶和糖苷酶的专一性所决定，合成的寡糖往往显示微观不均一性。*O*-连接的 GlcNAc 糖蛋白的生物合成既不同于 *O*-连接的糖蛋白，亦不同于 *N*-连接的糖蛋白，其合成发生在转录后；催化 *O*-连接的 GlcNAc 转移酶位于完整网织红细胞膜细胞质方向，酶活力被 UDP 抑制，但不被 GlcNAc 抑制，提示合成过程不包含脂质连接的中间体。已知的调控糖蛋白合成的主要因子是底物专一性和各种糖基转移酶的利用率。还有许多其他因子，如核苷酸糖和接受体的利用率、阳离子、亚细胞膜构造等均影响最终产物。

糖蛋白中的寡糖是糖蛋白参与各种生命活动必不可少的组成成分，如细胞粘附、神经粘着、精子与卵子间的识别与结合、受精卵的着床、细菌和病毒感染宿主细胞、血清糖蛋白在血液循环中的寿命等，都有糖的参与；血型抗原、肿瘤相关抗原是糖蛋白或糖脂中的寡糖部分。不同的寡糖结构显示不同的血型，如 A 决定簇的末端寡糖为 GalNAc α1→3/4 (L-Fucα1→2) Galβ1→，B 决定簇为 Galα1→3/4 (L-Fucα1→2) Galβ1→，H 决定簇 (*O*-型) 为 L-Fuc α1→2Galβ1→等。在这些作用中，寡糖都是作为识别的标记。然而在某些糖蛋白中，如酶、载体蛋白、凝集素等分子中的寡糖，很少影响它们的生物活性，但可通过改变蛋白质的疏水性、电荷、溶解度、粘度、质量等影响蛋白质的理化性质，如粘度、稳定性等。

3.2.2. 蛋白聚糖[44,54~58]

蛋白聚糖 (proteoglycan) 旧称粘多糖。蛋白聚糖分子都具有由二糖重复结构组成的直链聚糖，在生理状态其糖链部分带高负电荷，这些是蛋白聚糖区别于糖蛋白的特性。蛋白聚糖中的直链聚糖以及透明质酸都称为糖胺聚糖 (旧称粘多糖) (glycosaminoglycans)，每一种糖胺聚糖都是由己糖胺 (hexosamine) 和糖醛酸 (uronic acid) 组成的二糖聚合体，己糖胺绝大多数为 D-半乳糖胺 (D-GalNH$_2$) 或 D-葡糖胺 ((D-GlcNH$_2$)，除在肝素和硫酸类肝素外，均以 *N*-乙酰化形式 (即 D-GalNAc 或 D-GlcNAc) 存在；硫酸角质素则是己糖胺和 D-半乳糖组成的二糖聚合体。糖胺聚糖可分为两个亚组，即半乳糖胺聚糖 (硫酸软骨素和硫皮肤素) 和葡糖胺聚糖 (透明质酸、硫酸角质素、硫酸类肝素和肝素)。氨基己糖和糖醛酸之间的糖苷键可以是 α-或 β-构象。除透明质酸外，糖胺聚糖都含硫酸酯，绝大多数位于糖的羟基，但亦有在氨基上取代的。糖胺聚糖的二糖结构在电荷密度(硫酸化的程度和硫酸基的分布) 以及葡糖醛酸和艾杜糖醛酸之比有很大变化，由于这些变化和聚糖的链长变化，导致这族大分子高度不均一性。除硫酸角质素和透明质酸外，糖胺聚糖通过一个核心四糖 (GlcUAβ1→3Galβ1→3Galβ1→4Xylβ) 与蛋白质中的丝氨酸连接；硫酸角质素与蛋白质间的连接与糖蛋白的相同，透明质酸则以游离聚糖形式存在。糖胺聚糖根据其结构和功能分为 5 类。

(1) 透明质酸 (hyaluronic acid)　是由 GlcNAcβ1→4GlcUAβ1→3 二糖单元重复连接组成的直链分子，是唯一不含硫酸基的糖胺聚糖，其一级结构是均一的。在动物体的各个部位如眼睛玻璃体、关节液等，透明质酸起润滑作用，其另一主要功能是在形成蛋白聚糖集聚体中起主要作用。

(2) 软骨素 (chondroitin) 和硫酸软骨素 (chondroitin sulfates)　软骨素由 GalNAc β1→4GlcUA 二糖重复连接形成，是硫酸软骨素的前体。软骨素 GalNAc 的 4-或 6-位羟基硫酸酯化形成硫酸软骨素，相应称为软骨素 4-硫酸酯 (硫酸软骨素 A) 和 6-硫酸酯 (硫酸软骨素 C)。硫酸酯在硫酸软骨素分子中的分布是不均等的，因此有未硫酸酯化和双硫酸酯化二糖。还有超硫酸酯化的软骨素 (硫酸软骨素 D)，如从鲨鱼和鲨的软骨分离的硫酸软骨素，有过多的硫酸酯位于葡糖醛酸的 C-2 和 C-3 位。枪乌贼软骨含 4,6-双硫酸酯化半乳糖胺。

(3) 硫酸皮肤素 (dermatan sulfate)　含有不同比例的艾杜糖醛酸和葡糖醛酸，若干艾杜糖醛酸的 C-2 位硫酸酯化。这种结构与肝素/硫酸类肝素相似。硫酸皮肤素硫酸化的程度一般比硫酸软骨素高。在纤维结缔组织，如皮肤、小肠、血管、腱等含高浓度硫酸皮肤素。

(4) 硫酸类肝素 (heparan sulfate，亦称硫酸乙酰肝素) 和肝素 (heparin)　是结构上相关的糖胺聚糖，由 GlcNH$_2$ β1→4GlcUA (或 GlcNH$_2$$\alpha$1→IdUA) 组成的重复二糖链，其特征结构是己糖胺和糖醛酸之间均为 1→4 连接，并且在己糖胺和糖醛酸之间是 α-D-连接键，除 *N*-乙酰葡糖胺外还存在 *N*-硫酸酯化己糖胺。硫酸类肝素和硫酸肝素的区别，是根据它们的结构和功能人为定的。在结构上，硫酸类肝素中的艾杜糖醛酸和硫酸酯比肝素少。在肝素中，葡糖胺的绝大多数 *N*-硫酸酯化，艾杜糖醛酸和葡糖醛酸相应在 C-2 和 C-6 位 *O*-硫酸酯化，若干葡糖胺也在 C-3 位硫酸酯化，这是肝素抗凝活性的关键性结构。肝素和硫酸类肝素的分布和功能差异比它们的结构特征更显著。肝素主要以蛋白聚糖存在与巨细胞颗粒，并以游离链释放至细胞外。硫酸类肝素在各种细胞中广泛存在，通常在细胞表面和以各种不同分子大小的蛋白聚糖存在于细胞外间质。肝素除是强抗血凝剂外，还具有显著的抗脂血活性。硫酸类肝素则参与若干生物学的进程，如细胞-细胞的识别、细胞-细胞和细胞-间质的粘附、调控细胞生长和分化等。

(5) 硫酸角质素 (keratan sulfate)　具有蛋白聚糖/糖胺聚糖和糖蛋白共有的特征。硫酸角质素归属于糖胺聚糖的主要条件是具有硫酸酯二糖的重复结构，但二糖中的糖醛酸被半乳糖取代，硫酸酯化在 *N*-GlcNAc 的不同部位和 Gal 的 C-6 位。硫酸角质素的糖组成和与蛋白

质的连接与一般寡糖相似。硫酸角质素按其与蛋白质结合方式不同分为两类：角膜硫酸角质素（亦称硫酸角质素Ⅰ）只存在于角膜，经GlcNAc-*Asn与蛋白质结合；骨骼硫酸角质素（亦称硫酸角质素Ⅱ）存在于软骨和椎间盘，与蛋白质的结合通过GalNAc→Ser/Thr。衣霉素抑制角膜硫酸角质素的生物合成，推想其合成模式与血清糖蛋白相似。由于硫酸角质素链长以及所含硫酸基的多少和分布的变化，唾液酸、岩藻糖、甘露糖的存在，其分子是高度不均一的。

蛋白聚糖存在于所有动物组织，在结缔组织中特别丰富，是围绕胶原纤维的基底物质的主要成分。蛋白聚糖存在于细胞外基质、细胞表面（质膜外和嵌入质膜）、细胞核、细胞质、线粒体和各种颗粒物质中。各类蛋白聚糖的区别根据主要的糖胺聚糖侧链（例如硫酸软骨素蛋白聚糖、硫酸皮肤素蛋白聚糖）或者其组织来源（例如角膜蛋白聚糖、血小板蛋白聚糖）。蛋白聚糖的结构和功能更具有组织专一性，根据组织来源分类，目前已知的有下列数种。

（1）软骨蛋白聚糖（cartilage proteoglycans） 是软骨中富含硫酸软骨素的大的集聚分子。软骨蛋白聚糖的硫酸软骨素通过木糖基连接于核心蛋白的丝氨酸。当有透明质酸存在时形成集聚体，集聚的蛋白聚糖的结构似“瓶刷”。在这样的结构模式中蛋白聚糖的核心蛋白可分为3个不同的区域：球状NH_2-末端区，只连接少数糖胺聚糖，但含有寡糖以及与透明质酸和连接蛋白相互作用的部分；富含硫酸角质素区；一个富含丝氨酸、甘氨酸和脯氨酸以及极大多数的硫酸角质素链的长的延伸区。蛋白聚糖的核心蛋白首先在软骨细胞中合成，然后，在分泌到细胞外基质前，被寡糖和糖胺聚糖糖基化。蛋白聚糖一旦分泌，与透明质酸作用装配成集聚体。软骨蛋白聚糖的功能主要是可逆的抗压缩力以及维持软骨的体积和形状。缺乏软骨基质的小鼠和短肢畸形的鸡的软骨中没有蛋白聚糖，从而导致严重的骨骼畸形。

（2）角膜蛋白聚糖（cornea proteoglycans） 具有两族，一族含硫酸软骨素，另一族含硫酸皮肤素。硫酸角质素蛋白聚糖是角膜独有的，有1～3条硫酸角质素链和若干寡糖连接于核心蛋白的天冬酰胺。斑纹角膜营养障碍症患者的角膜，合成乳糖胺聚糖糖蛋白取代硫酸角质素蛋白聚糖，其核心蛋白的疏水性和分子量与正常的相似。因此，角膜混浊是由于硫酸角质素Ⅰ蛋白聚糖低硫酸酯化的结果。角膜硫酸皮肤素蛋白聚糖富含葡糖醛酸，少硫酸酯化。角膜硫酸皮肤素蛋白聚糖和硫酸角质素蛋白聚糖的核心蛋白的大小不同，两者间没有免疫交叉反应。

（3）巨细胞（肝素）蛋白聚糖（mast cell [heparin] glycoprotein） 大鼠巨细胞蛋白聚糖的核心蛋白是由Ser-Gly交替顺序组成的分子量为20000的蛋白质，其2/3的Ser残基被大分子量的肝素链取代产生密集取代的分子。含肝素的蛋白聚糖亦存在于白细胞的细胞内颗粒中。

（4）肝蛋白聚糖（hepatic proteoglycan） 有多种，肝细胞硫酸类肝素蛋白聚糖存在于细胞内（细胞质、核、线粒体）和细胞表面（细胞外和嵌入细胞的脂质双层）。嵌入细胞的脂质双层的、细胞外蛋白聚糖的核心蛋白上连接4～5条14kd的硫酸类肝素链。这一蛋白聚糖通过磷酸肌醇锚定于脂质双层。具有细胞接触和细胞粘附功能。

（5）基底膜蛋白聚糖（basement membrane proteoglycans） 它是一类硫酸类肝素蛋白聚糖。肾小球的蛋白聚糖分子中的硫酸类肝素链丛集于小的多肽片段，*N*-硫酸酯化葡糖胺局限于远离连接端的聚糖区。肾小球的基底膜蛋白聚糖具有选择性过滤大分子的功能。

（6）细胞表面蛋白聚糖（cell surface proteoglycans） 除肝细胞表面的硫酸类肝素蛋白聚糖外，还有人的黑色素瘤细胞表面的硫酸软骨素蛋白聚糖；卵巢颗粒层细胞蛋白聚糖，在大鼠卵巢中有两种，一种具有硫酸软骨素链，另一种含硫酸类肝素链；人的血小板蛋白聚糖，属硫酸软骨素蛋白聚糖，在血小板因子4装配到α-颗粒和保持颗粒结构中起作用；乳腺上皮细胞蛋白聚糖、小鼠乳腺上皮细胞的表面蛋白聚糖（称为syndecan）通常含硫酸软骨素和硫酸类肝素，其核心蛋白由一个疏水域组成。

（7）细胞内蛋白聚糖（intracellular proteoglycans） 巨细胞、血小板、白细胞和嗜碱细胞内都存在颗粒蛋白聚糖，在不同的细胞中蛋白聚糖的组成和结构不同。

（8）细胞核蛋白聚糖（nuclear proteoglycans） 在海胆胚胎、合成纤维细胞、HeLa细胞、大鼠脑等许多细胞中都存在细胞核蛋白聚糖，各类细胞核蛋白聚糖含有不同的糖胺聚糖。细胞核蛋白聚糖可能影响细胞的结构和调节功能，例如在分离的细胞核和染色质中，糖胺聚糖能增加模板利用率和DNA的净合成。

3.2.3. 肽聚糖[59,60]

肽聚糖（peptidoglycan）是由D-葡糖胺和胞壁酸（2-葡糖胺-3-乳酸醚）或塔罗糖胺醛酸（L-talosaaminuronic acid，通常*N*-乙酰化或*N*-羟乙酰化）以β-1,4键交替连接形成的糖链骨架和有4～5个特定氨基酸组成的肽结合组成。胞壁酸的羧基一般可被含L-和D-氨基酸的肽取代，而塔罗糖胺醛酸仅被由L-氨基酸组成的肽取代。在肽聚糖中，连接于相邻聚糖的肽，可通过一个肽的羧基末端的D-丙氨酸与位于另一个肽第3位的二氨基酸残基的ω-氨基之间交叉连接。交联有各种不同的方式，两个胞壁质肽之间直接交联，或在两个肽之间插入氨基酸或肽，常见的有甘氨酸或丙氨酸的五聚体（Gly_5或$L\text{-}Ala_5$）。胞壁质肽聚糖的基本结构见图19。

革细菌的肽聚糖根据其交联的模式分为主要的A和B两类，以及若干亚类。许多种不同的胞壁质肽亚类

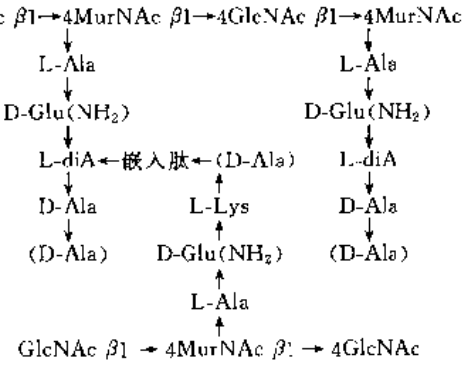


图 15　胞壁质肽聚糖的基本结构

主要取决于肽链第 3 位二氨基酸（di-A）和嵌入肽的种类，亦有少数是糖链的修饰，如 *O*-乙酰化、*O*-磷酰化、羟乙酰化、1，6-脱水-*N*-乙酰胞壁质酸（1，6-anhydro-MurNAc）环化等。A 类的两个，主要亚类其中的一种是由肽聚糖的两个肽之间直接交联，另一种亚类则由 1 个或多至 5 个氨基酸残基组成的嵌入肽介导，都是通过一个肽的羧基末端的 D-丙氨酸与位于另一个肽第 3 位的二氨基酸的 ω-氨基之间交叉连接。B 类肽聚糖的交联通过肽的第 2 位 D-谷氨酸或 D-谷氨酰胺的 α 羧基与另一个肽第 4 位的 D-丙氨酸连接，肽的连接都有去第 5 位 D-丙氨酸的转肽作用。嵌入肽必须含有二氨基酸（赖氨酸、鸟氨酸或二氨基丁酸），以及胞壁肽的第 1 位 L-丙氨酸由甘氨酸或丝氨酸代替。各种亚类的胞壁肽的氨基还可有各种修饰或替代，如第 2 位的 D-谷氨酸或 D-谷氨酰胺被苏（糖）-β-羟谷氨酸（threo-β-hydroxyglutamic acid）、甘氨酸、甘氨酰胺、丙氨酰胺或尸胺替代。第 3 位的二氨基酸可以是中-2，6-二氨基庚二酸（meso-2，6-diaminopimelic acid）、L-赖氨酸、L-鸟氨酸、L-羟赖氨酸、高丝氨酸等。迄今已有大约 100 种肽聚糖被确定。肽链之间的交联形成特大分子（球囊），从而成为坚硬的细胞壁，在革兰氏阴性细菌中，以单分子层存在于细胞的内膜与外膜之间。大肠杆菌的棒状球囊长 1500nm，宽 600nm。在革兰氏阳性细菌，这种交联形成的大分子经常以共价或非共价与各种另外的化合物，如磷壁酸质、中性糖等结合，生成高度交叉的多分子层网络。

若干原始细菌所含的肽聚糖在某些方面与真细菌不同，其骨架聚糖链为交替连接的 D-GlcNAc（或 D-GalNAc）β1→3L-TalNAcUA β1→3 二糖，仅含 L-氨基酸的肽结合于塔罗糖胺醛酸的羧基。相邻聚糖上的肽链的交联通过一条肽链的谷氨酸的 γ-羧基与另一肽链的赖氨酸的 α-氨基结合，生成多分子层。这种极大的多分子层形成坚硬的细胞壁。产烷细菌的细胞壁属于这一类。

肽聚糖的生物合成分两个阶段进行。第一阶段涉及糖肽单体的形成。第二阶段，聚合反应伴随新合成的肽聚糖嵌入细胞壁。首先是由 UDP-GlcNAc 合成 *N*-乙酰胞壁酸（UDP-MurNAc），然后氨基酸顺次加至 UDP-MurNAc 的乳酰基，形成 UDP-MurNAc-肽，最常见的情况，氨基酸顺序为 L-丙氨酸、D-谷氨酸、二氨基酸（通常为二氨基庚二酸或赖氨酸）和 D-丙氨酰-D-丙氨酸，每一步都由专一的合成酶催化。第二阶段先是由移位酶催化，将 UDP-MurNAc-五肽转移至膜受体（十一戊烯磷酸，C_{55}-P），生成 MurNAc（五肽）-焦磷酰-十一戊烯醇（脂质 Ⅰ），随后经转移酶催化，加上 GlcNAc 生成 GlcNAc-MurNAc（五肽）焦磷酰-十一戊烯醇（脂质 Ⅱ），在最简单的情况它是聚合反应的底物。

3.2.4　糖　脂[61~65]

糖脂（glycolipids）普遍存在于生物体中，除脊椎动物外，软体动物、节足动物、植物乃至微生物中都存在糖脂，在这些生物中，糖脂的组成和结构与哺乳动物显示不同程度的差异。糖脂在动物中的分布和组成亦显示种属、组织和细胞专一性，同一种动物的不同组织和细胞中糖脂的含量和分布各异，脑和神经组织中糖脂的含量高于其他组织。糖脂的分布和含量还与发育阶段、疾病相关，例如在肿瘤细胞中糖脂的分布明显不同于正常细胞。在正常的、不同的组织和细胞以及病理状态的细胞中的糖脂的结构亦千差万别。绝大多数的糖脂位于质膜的外侧分子的疏水部分，埋在膜的脂质双层中，亲水的糖链伸展在膜的外表面。糖脂的结构通常按分子中糖的结构分类，根据目前已知的结构，可分为 5 类：鞘糖脂（glycosphingolipids）、甘油糖脂（glycoglycerolipids）、酯类糖脂、聚异戊二烯糖苷和甾醇糖苷。在哺乳动物细胞中绝大多数为鞘糖脂，它们是哺乳动物细胞膜的组成成分。鞘糖脂由鞘氨醇（碱基）、长链脂肪酸和糖组成。最常见的碱基是 4-烯鞘氨醇，脂肪酸可以是饱和的、不饱和的或羟基化的，长链碱基和脂肪酸一般反应鞘糖脂的细胞和组织来源。脂肪酸与鞘氨醇的 C-2 位酰胺基以酰胺键连接，形成神经酰胺（*N*-脂酰鞘氨醇，ceramide），寡糖以糖苷键连接于鞘氨醇的 C-1 位羟基。鞘糖脂通常以其化学结构（包括单糖的种类和单糖数、糖顺序、糖连接键的位置和异头，以及所含的其他成分，如硫酸基、磷酸基等）分类，依其骨架寡糖的结构鞘糖脂分为两大类：由半乳糖神经酰胺（Gal-Cer）延伸的半乳糖（gala）系列和由葡糖神经酰胺（Glc-Cer）延伸的、具有乳糖基神经酰胺（Galβ1→4 Glcβ1→Cer）结构的若干系列，含岩藻糖的鞘糖脂和硫酸化的鞘糖脂以其核心糖的结构分类。半乳糖神经酰胺和葡糖神经酰胺的基本结构（核心寡糖结构）如下：

半乳糖（gala，Ga）系列

Galβ1→1Cer 或 Galα1→4Galβ1→Cer

红细胞（globo，Gb）系列

Galα1→4Galβ1→4Glcβ1-Cer

异红血球（isoglobo，iGb）系列

Galα1→3Galβ1→4Glcβ1—Cer

红细胞和异红细胞系列的基本糖链结构的糖基顺序相同，但连接位子不同。

乳糖（lacto，Lc）系列

Galβ1→3GlcNAcβ1→3Galβ1→4Glcl—Cer

拟乳糖（neolacto，nLc）系列

Galβ1→4GlcNAcβ1→3Galβ1→4Glcl—Cer

同样乳糖和拟乳糖系列的差别亦是连接位置的不同。

神经节（ganglio，Gg）系列

Galβ1→3GalNAcβ1→4Galβ1→4Glcl—Cer

粘膜（muco）系列

Galβ1→3Galβ1→3Galβ1→4Glcl—Cer

软体动物、节足动物的鞘糖脂的寡糖结构与哺乳动物的明显不同。多数含甘露糖，如 Manβ1→4Glcβ1→Cer，Manβ1→2Manβ1→Cer。唾液酸化的鞘糖脂称神经节苷脂（gangliosides），为酸性鞘糖脂，通常在鞘糖脂寡糖的分支处或末端唾液酸化。神经节苷脂亦以鞘糖脂系列分类，并以所含唾液酸基数相应地分为单、双、三、四等唾液酸基神经节苷脂，神经节系列的神经节苷脂用 GM、GD、GT、GQ 等缩写表示唾液酸基数，又以 GM_1、GM_2、GD_1、GD_2 等表示唾液酸基所在位置（图 20）。

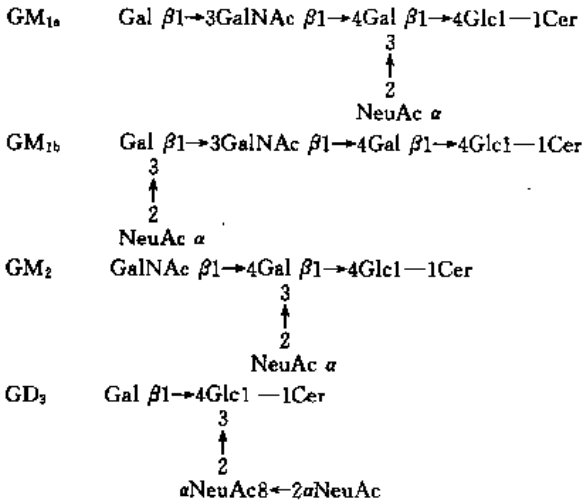


图 20 神经节苷脂结构举例

神经节苷脂在动物中的成分如红血球、胸腺等组织显示显著的种属差异，神经节苷脂的分布和组成亦具有组织和细胞专一性。但哺乳动物、鸟、两栖类和硬骨鱼，有相似的脑神经节苷脂，都是神经节系列神经节苷脂，中性的核心寡糖主要为神经节四糖，虽然它们的唾液酸化程度不同。含 L-岩藻糖的复杂鞘糖脂具有人血型抗原活性，并且作为肿瘤表记物，肿瘤细胞产生其特有的、正常细胞中不存在或仅有很少量的岩藻糖脂。硫酸化鞘糖脂（sulfatides）基本限于在人脑、肾和小肠，主要为硫酸化半乳糖基神经酰胺（脑苷脂硫酸酯）。

鞘糖脂的生物合成分两步，先合成神经酰胺是合成鞘糖脂的关键步骤之一，由酰基-CoA：鞘氨醇酰基转移酶催化。然后经专一的糖基转移酶催化，以适当的核苷酸糖（UDP Gal，UDP-Glc，UDP-GalNAc，UDP-GlcNAc，CMP-NeuAc，GDP-Fuc）为糖供体，顺次将糖一个一个转移至在神经酰胺上生长的寡糖链的非还原末端。以拟乳糖系列的 P_1 抗原的生物合成为例，其合成途径见图 21。

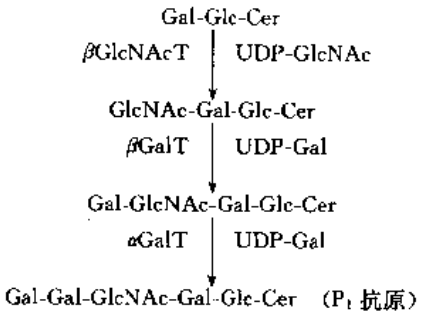
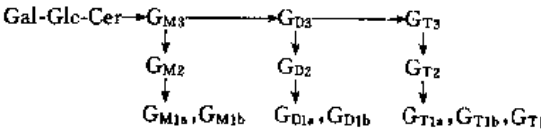


图 21 P_1 抗原生物合成的途径

神经节苷脂的生物合成，即鞘糖脂的唾液酸化，CMP-NeuAc 为唾液酸供体，由专一的唾液酸基转移酶催化，将唾液酸转移至接受体的适当位置。脑神经节苷脂的合成途径：



鞘糖脂的主要功能是调节细胞膜的功能，如细胞膜的流动性、粘着性、膜蛋白的功能等，调节细胞间的相互作用和调控细胞分化和增殖；参与细胞识别，作为识别标记。实质上，所有鞘糖脂具有免疫学活性、在离体情况的半抗原活性和产生抗体的潜能。鞘糖脂的抗原决定簇绝大多数位于糖链的非还原末端，人血型抗原 A、B、H，路易斯系统，P 系统和 I 系统都主要是鞘糖脂中的寡糖。鞘糖脂亦是期专一的胚胎抗原、淋巴细胞亚类的抗原标记物。神经节苷脂具有与其他分子结合并与之相互作用的功能，可与毒素、激素、干扰素、细胞生长和细胞分化因子作用。神经节苷脂亦是肿瘤相关抗原，如人黑色素瘤抗原是 G_{D3}，两种癌胚抗原 OFA-1-1 和 OFA-1-2 分别是 G_{M2} 和 G_{D2} 等。

3.2.5. 脂多糖[66,67]

脂多糖（lipopolysaccharides）是细菌细胞外膜的主要组成成分，位于外膜的外周，由亲水的 *O*-抗原聚糖和核心寡糖（分为内核心和外核心）连接于脂质 A 组成。*O*-

抗原的结构、组成和聚合程度都是高度变化的，因不同的细菌株而异，脂多糖的 *O*-抗原的糖由重复的寡糖单元组成，重复单元中的糖可以是一种糖以不同的键合形成同聚体，例如某些假单孢菌的 *O*-抗原是鼠李糖的同聚体；大肠杆菌 08 和 09 则都是甘露糖同聚体，但它们的结构不同，08 为：$[Man\beta1\rightarrow3Man\alpha1\rightarrow2Man\alpha\rightarrow2]_n$，09 为：$[Man\alpha1\rightarrow3Man\alpha1\rightarrow3Man\alpha1\rightarrow2Man\alpha\rightarrow2Man]_n$。然而，在绝大多数情况，重复寡糖单元含 3～5 个不同的糖，以专一的键合组成杂聚糖，如大肠杆菌 0111 的 *O*-抗原为：$[GlcNAc\beta1\rightarrow4(Col\alpha1\rightarrow6)(Col\alpha1\rightarrow3)Glc\alpha1\rightarrow4Gal\alpha1\rightarrow3]_n$，大肠杆菌 08、09 和 0111 的 *O*-抗原的组成和结构显著不同。核心寡糖的结构较为保守，在种与种之间变化，外核的变化比内核大。通常含有庚糖、2-酮（基）脱氧辛酮糖酯（KDO）、磷酯和己糖。内核心区含 2～3 个 KDO，通过它连接于脂质 A，KDO 通常连接于两个庚糖基（或其衍生物）。外核区由己糖连接于内核的庚糖组成。在肠细菌中，己糖一般为葡萄糖、半乳糖、鼠李糖和半乳糖胺。磷酸、焦磷酸和磷酰（基）乙醇氨可不同程度地连接于核心寡糖。β-1,6 连接的葡糖胺二糖组成极多数肠细菌脂质 A 的骨架，脂肪酸以 *O*-和 *N*-酰基连接于两个葡糖胺，磷酸基通常连接于葡糖胺二糖的 1-位和 4′-位，作为磷酰乙醇氨、D-葡糖胺、4-氨基-4-脱氧-L-阿拉伯糖、乙醇氨或磷酸基的连接点。两个葡糖胺中的非还原末端的一个葡糖胺的 6-位羟基与核心寡糖连接，3-位羟基和另一个葡糖胺的 3-位羟基连接长链脂肪酸。

脂多糖一般以两个组成部分分开合成脂质 A/核心和 *O* 寡糖，然后连接成为完整的分子。脂质 A 合成的第一步是 UDP-GlcNAc 的酰化，产生 UDP-2,3-二酰葡糖胺，失去 UMP，生成 2,3-二酰葡糖胺-1-磷酸（脂质 X），两个这种分子经脂质 A 二糖合成酶催化，缩合生成四酰基二糖，然后四酰基二糖的 4′-位磷酸化，生成脂质 IV_A。经专一的糖基转移酶催化，糖基顺次加至脂质 IV_A，完成脂质 A/核心的合成。从合成开始中间物就锚定于细胞质膜，亲水成分面对细胞质。*O* 聚糖的合成分别进行，每一个 *O* 单元装配到 C_{55}类异戊二烯载体脂质十一戊二烯醇磷酸酯，合成的中间物以亲水的 *O* 单元在膜的细胞质一面埋入细胞膜。脂质 A/核心和 *O* 单元分别转位至细胞质膜的外表面，在转移至脂质 A/核心以前，*O* 单元由连接酶催化聚合为 *O* 聚糖。

脂多糖的生物学作用对动物是多方面的，包括热源性、内毒素休克的诱导，激活巨噬细胞和其他细胞，激活补体，诱导肿瘤坏死，诱导干扰素等。

参考文献

[1] Glynn, L. E., Steward, M. W., "Structure and Function of Antibodies", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

[2] Hulune, E. C., "Rrceptor-ligand Interactions", IRL Press, 1992.

[3] 杜锦珠等译，《酶的结构与作用机制》，313～331 页，北京大学出版社，北京，1991 年。

[4] Carl, O. Pabo, Robert, T. Sauer, in King, J. (ed.), "Protein-Nucleic Acid Interaction, Protein and Nucleic Acid Structure and Dynamics", p. 471, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1985.

[5] Travers, A., "DNA-Protein Interactions", Chapman Hall, 1993.

[6] Zoller, M. J., Smith, M., *Method in Enzymology*, **100**, 468 (1983).

[7] Foss, K., McClain, W. H., *Gene*, **59**, 185 (1987).

[8] Hodgson, J., "The Good, the Bad and the Indifferent", Bio/Technology, **11**, 37 (1993).

[9] 祁国荣，"核酸的成分"，载于王德宝、祁国荣主编，《核酸——结构、功能与合成》，上册，1～4 页，科学出版社，北京，1986 年。

[10] Limbach, P. A., Crain, P. F., McCloskey, J. A., "Summary: the Modified Nucleoside of RNA", *Nucleic Acids Res.* **22** (12), 2183～2196 (1994).

[11] 李其梁、徐有成，"DNA 结构"，同 [9]，上册，15～60 页。

[12] 吴仁龙、祁国荣，"RNA 结构"，同 [9]，上册，61～103 页。

[13] 祁国荣，"核苷酸的生物合成"，载于（余徵明、祁国荣编著），《代谢（一）糖代谢及其调控与核酸代谢》，144～188 页，科学出版社，北京，1988 年。

[14] 陈常庆，"核酸的人工合成"，同 [9]，下册，310～383 页。

[15] 李其樑、徐有成，"DNA 复制"，同 [9]，上册，104～137 页。

[16] 陆长德，"真核细胞 DNA 复制"，载于敖世洲主编，《基因分子生物学研究进展》，1～11 页，上海科学技术出版社，上海，1992 年。

[17] 祁国荣、谌章群、高祥荣，"转录与加工"，同 [9]，上册，138～186 页。

[18] 敖世州，"转录因子结构与功能"，同 [16]，80～88 页。

[19] Pabo, C. O., Sauer, R. T., "Transcriptional Factors", *Ann. Rev. Biochem.*, **61**, 1053～1095 (1992).

[20] 祁国荣，"转录产物的加工"，生命的化学，**12** (3)，4～6 (1992)。

[21] 祁国荣，"内含子与 RNA 剪接"，同 [16]，89～97 页。

[22] 金由辛，"RNA 的编辑"，同 [16]，98～108 页。

[23] 祁国荣、刘望夷，"蛋白质生物合成"，同 [9]，下册，189～222 页。

[24] 凌俊、刘望夷，"磷酸化对蛋白质合成因子及核糖体蛋白的调控"，载于敖世洲主编，《蛋白质可逆磷酸化对细胞活动的调节》，55～66 页，上海科学技术出版社，上海，1994 年。

[25] 强伯勤、王林，"mRNA结构对蛋白质翻译的调控作用"，同[16]，117～124页。

[26] 张幼松、刘望夷，"核糖体RNA拓扑学与RNA *N*-糖苷酶研究进展"，生物化学与生物物理进展，**21** (1)，23 (1994)；**21** (2)，113 (1994)。

[27] 王克夷，"蛋白质肽链的翻译后加工"，生命的化学，**15** (1)，1～4 (1995)。

[28] 祁国荣，"核酸的催化功能"，载于林其谁主编，《前进中的生物化学论文集（二）》，77～82页，上海科学技术出版社，上海，1992年。

[29] 祁国荣，"Ribozyme研究现况和展望"，生命的化学，**14** (5)，2～4 (1994)。

[30] 彭朝晖，"基因工程"，载于徐钤主编，《基因的分子生物学》，387～421页，中国科学技术出版社，北京，1992年。

[31] 孟广震、施建平，"蛋白质工程及其在酶学研究中的应用"，载于杨开宇、孟光震主编，《基因表达调控与生物技术中的酶学》，198～211页，科学出版社，北京，1990年。

[32] 彭朝晖、薛京伦、徐钤、郭亚军主编，《基因治疗——基础与临床》，中国科学技术出版社，北京，1994年。

[33] Eguchi, Y., Itoh, T., Tomizawa, J. I., "Antisense RNA", *Ann. Rev. Biochem.*, **60**, 631～652 (1991).

[34] 张晓岚、黄扬中、祁国荣，"Ribozyme体内阻断基因表达的应用"，国外医学——分子生物学分册，**17** (6)，247～251 (1995)。

[35] Griffin, H. G., Griffin, A. M., "PCR Technology, Current Innovations", CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1994.

[36] Mullis, K. B., Ferre, F., Gibbs, R. A., "The Polymerase Chain Reaction", Birkhaner, Boston, 1994.

[37] El Khadem, H. S., "Carbohydrate Chemistry: Monosaccharides and Their Oligomers", pp. 11～56, Academic Press, San Diego, 1988.

[38] Rees, D. A., "Polysaccharide Shaps", p. 73, Chapman & Halla, London, 1977.

[39] Marchessault, R. H., Sundararajan, P. R., "Cellulose", in Aspinall, G. O. (ed.), "The Polysaccharides", vol. 2, pp. 12～43, Academic Press, New York, 1983.

[40] Guidbot, A., Mercier, C., "Starch", in Aspinall, G. O. (ed.), "The Polysaccharides", vol. 3, pp. 210～248, Academic Press, New York, 1985.

[41] Geddes, R., "Glycogen: A Structural Viewpoint", in Aspinall, G. O. (ed.), "The Polysaccharides", vol. 3, pp. 284～316, Academic Press, New York, 1985.

[42] Stephen, A. M., "Other Plant Polysaccharides", in Aspinall, G. O. (ed.), "The Polysaccharides", vol. 3, pp. 98～180, Academic Press, New York, 1985.

[43] Muzzarelli, R. A. A., "Chitin", in Aspinall, G. O. (ed.), "The Polysaccharides", vol. 3, pp. 418～439, Academic Press, New York, 1985.

[44] 孙册、莫汉庆编著，《生物化学丛书·代谢（二）·糖蛋白与蛋白聚糖结构、功能和代谢》，科学出版社，北京，1988年。

[45] Sharon, N., Lis, H., "Glycoproteins", in Neurath, H., Hill, R. L. (eds), "The Proteins", 3rd ed., vol. 5, pp. 30～123, Academic Press, New York, 1982.

[46] Fukuda, M., "Cell Surface Carbohydrates: Cell-Type Specific Expression", in Fukuda, M., Hindsgaul, O, (eds), "Molecular Glycobiology", pp. 1～33, IRL Press, Oxford, 1994.

[47] Sinder, M. D., "Biosynthesis of Glycoproteins: Formation of *N*-Linked Oligosaccharides", in Ginsberg, V., Robbins, P. W. (eds), "Biology of Carbohydrates", vol. 2, pp. 163～198, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

[48] Kornfeld, R., Kornfeld, S., "Assembly of Asparagine-Linked Oligosaccharides", *Ann. Rev. Biochem.*, **54**, 631～664 (1985).

[49] Cummings, R. D., "Synthesis of Asparagine-Linked Oligosaccharides: Pathways, Genetics and Metabolic Regulation", in Allen, H. J., Kisailus, E. C. (eds), "Glycoconjugates", pp. 333～360, Marcel Dekker, New York, 1992.

[50] Hirschberg, C. B., Snider, M. D., "Topography of glycosylation in the Rough Endoplasmic Reticulum and Golgi Apparatus", *Ann. Rev. Biochem.*, **56**, 63～87 (1987).

[51] Rademacher, T. W., Parekh, R. B., Dwek, R. A., "Glycobiology", *Ann. Rev. Biochem.*, **57**, 797～801 (1988).

[52] Sadler, J. E., "Biosynthesis of Glycoproteins: Formation of *O*-Linked Oligosaccharides", in Ginsberg, V., Robbins, P. W. (eds), "Biology of Carbohydrates", vol. 2, pp. 199～288, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

[53] Schachter, H., Brockhensen, I., "The Biosynthesis of Serine (Threonine) -*N*-acetylgalactosamine-Linked Carbohydrate Moieties", in Allen, H. J., Kisailus, E. C. (eds), "Glycoconjugates", pp. 263～332, Marcel Dekker, New York, 1992.

[54] Hassell, J. R. et al., "Proteoglycan Core Protein Familes", *Ann. Rev. Biochem.*, **55**, 539～567 (1986).

[55] Heinegard, D., Sommarin, Y., "Proteoglycans: An Overview", *Methods Enzymol.*, **144**, 305～319 (1987).

[56] Ruoslahti, E., "Structure and Biology of Proteoglycans", *Ann. Rev. Cell Biol.*, **4**, 229～255 (1988).

[57] Bhavanandan, V. P., Davidson, E. A., "Proteoglycans: Structure, Synthesis, Function", in Allen, H. J., Kisailus, E. C. (eds), "Glycoconjugates", pp. 167～202, Marcel Dekker, New York, 1992.

[58] Kjellen, L., Lindahl, U., "Proteoglycans: Structures and Interactions", *Ann. Rev. Biochem.*, **60**, 443～475 (1991).

[59] Labischinski, H., Maidhof, H., "Bacterial Peptidoglycan: Overview and Envolving Concepts", in Ghuysen, J. M., Hakenbeck, R. (eds), "Bacterial Cell Wall", pp. 23～37; in Neuberger, A., Vandeenen, L. L. M. (eds), "New Comprehensive Biochemistry", vol. 27, Elsevier Science, 1994.

[60] Van Heijenoort, J., "Biosynthesis of the Bacterial Peptidoglycan Unit", in Ghuysen, J. M., Hakenbeck, R. (eds), "Bacterial Cell Wall", pp. 39～53; in Neuberger, A., Vandeenen, L. L. M. (eds), "New Comprehensive Biochemistry", vol. 27, Elsevier Science, 1994.

[61] Makita, A., Taniguchi, N., "Glycosphingolipids", in Wiegandt, H. (ed.), "Glycolipids", pp. 1～99; in Neuberger, A., Van Deenen, L. L. M. (eds), "New Comprehensive of Biochemistry", vol. 10, Elseviea, Amsterdam, 1985.

[62] Wiegandt, H., "Gangliosides", in Wiegandt, H. (ed.), "Glycolipids", pp. 199～260, in Neuberger, A., Van Deenen, L. L. M. (eds), "New Comprehensive of Biochemistry", vol. 10, Elseviea, Amsterdam, 1985.

[63] Stults, C. L. M., Sweeley, C. C., Macher, B. A., "Glycosphingolipids: Structure, Biological Source and Properties", *Methods Enzymol.*, **179**, 167 ～ 203 (1989).

[64] Ledeen, R. W., Yu, R. K., "Gangliosides: Structure, Isolation and Analysis", *Methods Enzymol.*, **83**, 139～155 (1982).

[65] Kundu, S. K., "Glycolipids: Structure, Synthesis, Functions", in Allen, H. J., Kisailus, E. C. (eds), "Glycoconjugates", pp. 227～244, Marcel Dekker, New York, 1992.

[66] Hancock, R. E. W. et al., "Molecular Organization and Structural Role of Outer Membrane Macromolecules", in Ghuysen, J. M., Hakenbeck, R. (eds), "Bacterial Cell Wall", pp. 263～267; in Neuberger, A., Vandeenen, L. L. M. (eds), "New Comprehensive Biochemistry", vol. 27, Elsevier Science, 1994.

[67] Reeves, P., "Biosynthesis and Assembly of Lipopolysaccharide", in Ghuysen, J. M., Hakenbeck, R. (eds), "Bacterial Cell Wall", pp. 281～295; in Neuberger, A., Vandeenen, L. L. M. (eds), "New Comprehensive Biochemistry", vol. 27, Elsevier Science, 1994.

基本参考文献

1. Lehninger, A. L., "Principles of Biochemistry", Worth Publishers Inc., New York, 1982.
2. Bell, J. E., Bell, E. T., "Proteins and Enzymes", Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1988.
3. Morio Ikehara, "Proceedings of the Second International Conference on Protein Engineering, Protein Engineering", Japan Scientific Societies Press, Springer Verlag, 1990.
4. 王培之,《蛋白质工程》,黑龙江教育出版社,哈尔滨,1991年。
5. Villafranca, J. J., "Current Research in Protein Chemistry: Techniques, Structure and Function", Academic Press Inc., 1990.
6. Walsh, G., Headon, D. R., "Protein Biotechnology", John Wily & Sons, Inc., New York, 1994.
7. Francks, F., "Protein Biotechnlogy, Isolation, Characterization and stablization", Humana Press, Totowa, New Jersey, 1993.
8. Mackie, W., "Plant Cell Walls: Morphology, Biosynthesis and Growth", in Atkins, E. D. T. (ed.), "Polysaccharides Topics in Structure and Morphology", pp. 73 ～ 105, Macmillan Press, London, 1985.
9. Roehrig, K. L., "Carbohydrate Biochemistry and Metabolism", pp. 19 ～ 26, AVI Publishing Company, Westpot, Connecticut, 1984.
10. Aspinall, G. O., "Classification of Polysaccharides", in Aspinall, G. O. (ed.), "The Polysaccharides", vol. 2, pp. 1～10, Academic Press, New York, 1983.
11. Ivatt, R. J., "The Biology of Glycoproteins", p. 443, Plenum Press, New York, 1984.
12. Franssen, L. A., "Mammalian Glycosaminoglycans", in Aspinall, G. O. (ed.), "The Polysaccharides", vol. 3, pp. 338～406, Academic Press, New York, 1985.
13. Niedaszynski, I. A., "Connective Tissue Polysaccharides", in Atkins, E. D. T. (ed.), "Polysaccharides Topics in Structure and Morphology", pp. 107 ～ 139, Macmillan Press, 1985.
14. Lennarz, W. T., "The Biochemistry of Glycoproteins and Proteoglycans", p. 267, Plenum Press, New York, 1980.
15. Kisailus, E. C., Allen, H. J., "Nomenclature of Monosaccharides, Oligosaccharides and Glycoconjugates", in Allen, H. J., Kisailus, E. C. (eds), "Glycoconjugates", pp. 22～32, Marcel Dekker, New York, 1992.

shengwu huaxue gongcheng

生物化学工程 Biochemical Engineering

俞俊棠 华东理工大学

1. 概述 …… 324
1.1. 生化工程的形成 …… 324
1.2. 生化工程的基本内容 …… 324
2. 生物过程的类别和基本构成 …… 325
2.1. 生物过程的分类 …… 325
2.2. 生物过程的基本构成 …… 325
2.2.1. 上游加工过程 …… 325
2.2.2. 生物反应过程 …… 326
2.2.3. 下游加工过程 …… 326
2.3. 生物过程的特点 …… 326
3. 培养基灭菌和空气除菌技术 …… 326
3.1. 工业灭菌的原理 …… 327
3.2. 灭菌过程中培养基有效成分的保留 …… 327
3.3. 工业灭菌的实施 …… 327
3.4. 工业中空气除菌的方法 …… 328
3.5. 深层过滤的机理 …… 328
3.5.1. 惯性（撞击）除菌 …… 328
3.5.2. 拦截除菌 …… 328
3.5.3. 扩散除菌 …… 328
3.5.4. 静电除菌 …… 329
3.6. 深层过滤器的计算 …… 329
3.6.1. 组合除菌效率的计算 …… 329
3.6.2. 过滤床高度计算 …… 329
3.7. 空气除菌的实施 …… 329
3.7.1. 空气的减湿 …… 329
3.7.2. 过滤器的结构与操作 …… 330
4. 大规模细胞培养技术 …… 330
4.1. 各类细胞的培养特性 …… 330
4.2. 细胞培养中氧的需求与供应 …… 330
4.3. 常见培养方式 …… 332
4.3.1. 分批培养 …… 332
4.3.2. 补料-分批培养 …… 332
4.3.3. 反复放料与补料的培养 …… 332
4.3.4. 釜式反应器中的连续培养 …… 332
4.3.5. 管（塔）式反应器中的连续培养 …… 332
4.3.6. 细胞再循环的连续培养 …… 332
4.3.7. 灌注培养 …… 332
4.3.8. 其他特殊培养方法 …… 333
4.4. 贴壁性动物细胞的培养 …… 333
5. 生物反应动力学 …… 333
5.1. 酶反应动力学 …… 333
5.2. 细胞生长动力学 …… 334
5.2.1. 分批培养动力学 …… 335
5.2.2. 连续培养动力学 …… 335
5.3. 发酵动力学 …… 336
5.3.1. 基质消耗动力学 …… 336
5.3.2. 产物形成动力学 …… 337
5.4. 一些特殊情况下的动力学问题 …… 337
5.4.1. 补料分批培养 …… 337
5.4.2. 基因重组微生物的分批培养 …… 337
5.4.3. 混合培养 …… 338
5.5. 宏观生物反应动力学 …… 338
5.5.1. 生物催化剂的外部（液相）扩散影响 …… 338
5.5.2. 生物催化剂的内部（固相）扩散影响 …… 339
6. 生物过程中的化学计量学和热力学 …… 340
6.1. 生物过程中的化学计量学 …… 340
6.2. 生物过程中的热力学 …… 340
7. 生物反应器 …… 342
7.1. 生物反应器的结构和操作原理 …… 342
7.1.1. 发酵罐 …… 342
7.1.2. 酶反应器 …… 343
7.1.3. 动植物细胞培养用反应器 …… 343
7.2. 生物反应器的计算 …… 344
7.2.1. 搅拌功率计算 …… 344
7.2.2. 传热装置计算 …… 345
7.2.3. 通气装置计算 …… 345
7.2.4. 氧传递性能计算 …… 345
7.3. 生物反应器的放大 …… 346
7.3.1. 放大原则和要求 …… 346
7.3.2. 放大方法 …… 347
7.3.3. 一些重要操作变量的放大 …… 347
7.3.4. 反应器缩小的概念 …… 348

8. 生物过程的检测和控制 …… 348
8.1. 生物过程的检测 …… 348
8.1.1. 物理参数的检测 …… 348
8.1.2. 化学参数的检测 …… 349
8.1.3. 一些常用二次参数的计算 …… 349
8.2. 生物过程的控制 …… 349
8.2.1. 常规控制 …… 350
8.2.2. 高级控制 …… 350
9. 生物过程的分离操作 …… 351
9.1. 生物分离的特点和基本内容 …… 351
9.1.1. 生物分离的特点 …… 351
9.1.2. 生物分离的基本内容 …… 351
9.1.3. 典型下游分离过程介绍 …… 351
9.2. 发酵液预处理和固液分离 …… 352
9.2.1. 发酵液中蛋白质的去除 …… 352
9.2.2. 发酵液的过滤 …… 353
9.2.3. 发酵液的离心分离 …… 353
9.2.4. 细胞的破碎 …… 354
9.3. 产物的提取 …… 355
9.3.1. 液-液萃取技术 …… 355
9.3.2. 一些新型萃取技术 …… 357
9.3.3. 吸附技术 …… 358
9.4. 产物的精制 …… 359
9.4.1. 沉淀技术 …… 359
9.4.2. 色层分离技术 …… 360
9.4.3. 电泳分离技术 …… 362
9.4.4. 膜分离技术 …… 363
9.4.5. 区带离心技术 …… 364
9.4.6. 蒸发、结晶、干燥技术 …… 365
10. 生化工程的发展趋势 …… 365
参考文献 …… 365

1. 概 述

生物化学工程(简称生化工程)是生物科学与化学工程相结合的交叉学科,是生物技术的一个重要组成部分。主要研究生物技术实验室的研究成果转化为生产力过程中带有共性、关键性的工程技术问题。

1.1. 生化工程的形成

生化工程的形成是与20世纪40年代青霉素工业的建立分不开的[1~3]。在20世纪30年代,磺胺药物是当时首屈一指的抗感染药物,但其抗菌谱较狭,毒副作用较大,为此人们期望能有一种高效低毒的新抗感染药物问世。第二次世界大战的爆发,大大地促进了这一期望的实践。先是英国弗洛里(Florey)、钱恩(Chain)等化学家于1939年开始对1928年由英国细菌学家弗莱明(Fleming)发现的由青霉菌产生的青霉素进行化学、毒性和临床的进一步研究,证实这是一种十分卓越的抗感染药物。1941年,这些科学家去美国寻找合作,得到美国政府和一些大药厂的支持。1942年美国还把青霉素的开发作为战时一级机密进行研究。最初他们把大规模青霉素的生产期望于化学合成,但不久发现这是难于实现的,于是在1943年初决定全力开发用发酵法生产青霉素。然而当时的困难确实很大的,原因是:菌种的活力很低(在发酵液中的青霉素仅1mg/kg,即尚不到2U/mL),青霉菌在玻璃瓶内麸皮培养基的表面上培养,要生产足够的青霉素,玻璃瓶并列起来可从纽约排至旧金山;此外,青霉素是一种十分容易失活的化合物,给提取纯化带来很大的难度。当时的决策是分两种办法进行:一是以科学家为主攻菌种和培养条件问题,以提高发酵水平;另一是以工程师为主攻生产过程的工程问题,建立适合于大规模生产的工业过程。经过紧张有效的工作,科学家从一个发霉的甜瓜中选出了一株比原菌株特异青霉(*Penicillium notatum*)活力高出数百倍的新菌株产黄青霉(*P. chrysogenum*),且适用于深层培养;并发现以玉米浆-乳糖为主的培养基,可使发酵水平提高约10倍。工程师们也设计出适用于大规模好气培养的发酵罐,并解决了大量无菌空气的供应技术;在提取方面主要是采用了离心萃取机以减少青霉素在提取过程中因低pH值的破坏,解决了大规模提取的困难。1943年,菲泽(Pfizer)公司在不到6个月时间中率先建立了一家具有14个26.5m³(7 000 gal)发酵罐的青霉素工厂。其后青霉素和其他抗生素以及许多次级代谢的发酵产物迅速发展。

青霉素生产过程的开发,一方面使人类对传染疾病的斗争取得了划时代的胜利,同时也孕育了一门新的交叉学科的诞生,这就是生化工程。生化工程这一名词是在1947年美国默克(Merck)公司被授予"生化工程实例研究"的麦格劳-希尔(McGraw-Hill)成就奖时第一次正式出现的[4],后沿用至今。

1.2. 生化工程的基本内容

早期的生化工程主要有培养基灭菌、空气除菌、搅拌与通气、发酵罐设计与放大、产物的提取与纯化、生物过程的检测与控制等与好气发酵过程直接有关的内容[4~6],偏重于单元操作。其后,为了对发酵过程的变化规律进行定量的研究,出现了在不同操作方式下的细胞生长动力学、产物形成动力学,生物过程中的化学计量

学、生物能量学等内容。酶工程的发展，增添了固定化酶技术及其动力学研究、酶反应器的研究等内容。为了更合理设计生物反应器和对生物过程进行控制，出现了生物反应工程、生物反应器工程、发酵液的流变学、生物过程的模型化和计算机辅助优化控制等内容[7~10]。随着现代生物技术的兴起和重组细胞的特殊性，又出现了重组菌和动植物细胞的大规模培养、大分子生物活性物质的分离纯化技术等内容[11~14]。因此说，传统的生化工程曾为发酵工业和酶技术作出了应有的贡献，现代生化工程也将随现代生物技术的发展而进一步发展。

现简要介绍与生化工程有关的交叉学科如下。

(1) 生物过程工程 (bioprocess engineering)　它与生化工程的关系犹如过程工程 (process engineering) 与化学工程的关系。生物过程工程是将工程原理用于含有生物催化剂参与的工业过程的分解、设计和开发；生化工程是生物过程工程的中心，但也需要机械工程、电机(电子) 工程的协同研究和开发[3]。

(2) 生物反应工程 (bioreaction engineering)　它包括两个方面的内容：一是宏观生物反应动力学，即研究考虑混合、传递影响的生物反应动力学；二是生物反应器工程(bioreactor engineering)，是研究生物反应器的结构和操作条件与反应器中的物理、化学和生物环境间互相关系的分支学科。生物反应工程是为了减少大型生物反应器设计中的失误风险而发展起来的[15]。

(3) 生物工程 (bioengineering)　这是指生物系统与工程学之间广泛关联的交叉学科的总称，如医学工程、环境工程、卫生工程、农业工程、仿生工程、人体功能工程等。在美国也有人把生物医学工程 (biomedical engineering) 称为生物工程。生物工程一般不直接涉及化学反应，因此与主要借生物催化剂制取有用产物的生物技术 (biotechnology) 不同。

2.　生物过程的类别和基本构成[14,16]

生物过程(bioprocess)主要是指借生物催化剂(biocatalysts) ——活的整体细胞或从细胞中分离出来的酶的作用将物质进行转化的工业生物过程或生物生产过程，也是生化工程以及生物过程工程的共同开发目标和服务对象。

生物过程的基本构成包括上游加工过程、生物反应过程和下游加工过程(或称生物分离过程)，如图 1 所示。

2.1.　生物过程的分类

图 1 中作为生物催化剂的细胞可以是游离的或经固定化(即将细胞固定在惰性介质的表面或内部，可重复使用) 的活的、静息的或死的 (但仍具有酶活性) 的微生物细胞、动物细胞 (哺乳动物或鱼类、昆虫等组织、体液或器官中的细胞或杂交瘤细胞)或植物细胞(高等或低等植物的组织或细胞)。

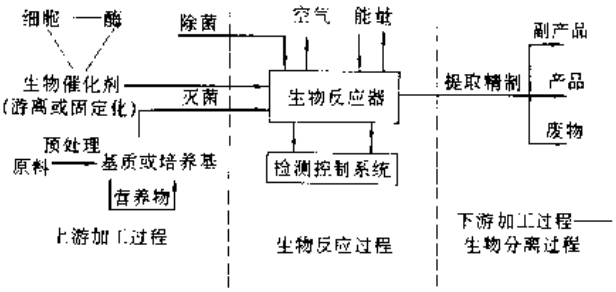


图 1　生物过程示意图

当用微生物细胞作生物催化剂时，一般通称为发酵过程，但严格地讲，发酵是指通过微生物中的酶系统的异化和同化作用将基质转化为初级代谢产物 (其化学结构一般比基质更为简单)或次级代谢产物(其化学结构一般比基质更为复杂)的过程，因而有时把单纯的微生物培养(指终产物为微生物细胞本身)的过程称为微生物培养过程，把利用微生物中一个或数个酶的作用将底物进行转化的过程称为生物转化过程。底物和基质在英文中均用 substrate 表示，意即反应物 reactant；在中文中常把用于发酵过程的反应物称为基质，而在生物转化 (bioconversion 或 biotransformarion) 和酶反应过程中的反应物称为酶的底物。

当用动、植物细胞为生物催化剂时则称为动物或植物细胞培养过程 (但有时也称为动物或植物细胞发酵)。从医药和工业生物技术的目的讲，动物细胞培养是为了制取常规或基因工程疫苗或单克隆抗体，植物细胞培养是为了制取有用的次级(生)代谢产物、人工种子和植物酶的催化反应。

当用游离或固定化酶作为生物催化剂的过程称为酶反应或酶促反应过程。

此外，污水、污渣的厌氧或好氧处理、金属的微生物浸取、生物能源的制取也都属于生物过程。

2.2.　生物过程的基本构成

2.2.1.　上游加工过程

主要包括 3 个方面。一是原材料的预处理，包括原材料的选择、成分分析，必要的物理和化学加工，培养基(指微生物或动植物细胞培养用的营养基质)或底物溶液的配制。二是生物催化剂的制备，即在发酵过程中，先是选择菌种，经多次扩大培养后接种至发酵罐；在酶反应过程中，若采用固定化酶或固定化细胞时，应事先通过合适的固定化技术将酶或细胞加以固定，并装入酶反应器。三是培养基或底物溶液的灭菌以及生产过程中无菌空气的连续供应。上游加工过程对整个生物过程起保证作用。

2.2.2. 生物反应过程

这是生物过程中的中心过程，它是在生物反应器中完成的。简单地说，生物反应器是指一个能为活细胞或酶提供适宜的反应环境，以达到细胞增长和产物形成或酶转化的装置。为了达到上述目的，必须使操作方式（包括分批、流加-分批、连续、半连续、灌注等方式）和操作条件能符合和满足有关过程的反应要求。为此，对过程反应特性的研究、完善有关参数检测和控制系统的配置是十分重要的。

2.2.3. 下游加工过程

这一过程也称生物分离过程，指的是用适当的方法和手段将含量甚低而杂质很多的目标产物从发酵滤液（指胞外产物）或细胞（指胞内产物）中进行初步的提取，并作进一步的精制使之达到最后的产品要求，当然酶反应过程的下游加工较为简单。用于提取、精制的方法和手段很多，除了在化学工业中常用的以外，还有不少独特的分离纯化方法。经济有效并能符合产品质量要求的提取、精制方法的组合往往成为整个过程是否能投产的关键。

2.3. 生物过程的特点

（1）由于生物催化剂易于失活，易受环境的影响和杂菌的污染，一般不能长时间使用，因此以分批方式生产为主。

（2）采用可再生资源中的天然生物物质为原始材料，来源丰富，价格低廉，过程中的废物危害较小，但原料中的成分往往难以控制，给生产控制和产品质量会带来一定困难和影响。

（3）与化学过程相比，生物过程在常温常压下操作，生产设备较为简单，能量消耗一般也较低，但过高的基质（底物）浓度和产物浓度常会导致酶的抑制或细胞失活，因此需控制较低浓度，致使生物反应器的体积很大，且要求在无杂菌条件下进行生产，设备的密封性能要求高。

（4）酶反应过程的专一性强、转化率高、产物分离方便，但酶的成本较高；发酵过程的生物催化剂在过程中自行增长，成本相对较低，但反应周期长，也较难以控制，发酵液中杂质多，给产物分离带来困难。表1分析了酶反应与发酵的优缺点。

表1 酶反应与发酵的优缺点比较

项 目	酶反应过程	发酵过程
生物催化剂及其反应特点	以酶为生物催化剂，可以是单酶的简单反应，也可是多酶串联反应；一般适用于较单纯的产物	以活细胞为生物催化剂，进行复杂的串联反应；产物可以是细胞本身和简单以至复杂的产物
生物催化剂来源及价格	从细胞或其培养液中提取，技术困难，除少数工业用酶外价格昂贵	在发酵开始前，接入少量细胞，即能在过程中自行形成，价格低廉
生物催化剂的稳定性	较差，只有高稳定性的或经稳定性修饰的才能用于工业生产	略高，但需经常保持其遗传稳定性
辅酶再生	在需要辅酶再生的过程中，技术和经济问题难以解决	能在过程的代谢过程中自行解决
原料要求	简单，但要求纯度高的原料作为底物	可用粗原料，但要考虑细胞生长和产物形成的必要成分作培养基
反应时间	短，数分钟至数小时	长，1天左右至数天
反应器要求	体积较小，但较复杂和多样化，游离酶时用分批釜式或用带超滤装置的连续反应器；固定化酶时以固定床或流化床反应器为主，并可进行连续操作	体积很大，但较简单，大多用分批釜式反应器，仅在个别场合下可采用多釜或塔式连续反应器；在固定化细胞时，也可用固定床、流化床反应器，但以分批操作为主
过程控制要求	简单，仅需简单检测控制系统	复杂，过程常分细胞生长和产物形成两个阶段，物料成分和性质随时间变化，反应途径易于失控，需复杂的检测控制系统
产物分离要求	因反应液中杂质少，分离简单	复杂，反应终了时发酵液中产物含量低而副产物较多，且含有细胞体，需要用多种提取纯化方法获得产品
工业应用	较少，目前用于工业生产不超过20种	较多，常见的有数十种

3. 培养基灭菌和空气除菌技术[7,9,10,13,16,17]

现代工业发酵和酶促反应过程都需要在无杂菌的情况下进行，为此所使用的培养基或底物溶液都需事先进行灭菌。

3.1. 工业灭菌的原理

工业中培养基的灭菌绝大多数都用蒸汽加热进行。灭菌所需时间与培养基数量、杂菌数量及灭菌温度有关。一般认为杂菌在热能的作用下其死亡率属简单的一级反应，即：

$$-\frac{dN}{dt}=kN \tag{1}$$

式中　N ——活菌数或活菌浓度；

t ——灭菌时间；

k ——灭菌速率常数，与灭菌温度及杂菌种别有关。

若 $t=0$ 时，$N=N_0$；

$$N=N_0\exp(-kt) \tag{2}$$

$$t=2.303\frac{1}{k}\lg\frac{N_0}{N} \tag{3}$$

灭菌速率常数 k 可用实验求得。

灭菌速率常数随灭菌温度的上升而迅速提高，且符合阿累尼乌斯定律，即：

$$k=A\exp(-\Delta E/RT) \tag{4}$$

或

$$\ln k=\ln A-\Delta E/RT \tag{5}$$

式中　A ——频率常数，min^{-1}；

ΔE ——死亡活化能，J/mol；

R ——气体常数，8.314 J/(mol·K)；

T ——热力学温度，K。

ΔE 和 A 值均可从实验求得。

不同微生物在同一温度下的 k 值不同。为安全起见可把杂菌都视为热阻较大的嗜热脂肪芽孢杆菌进行计算。其 $\Delta E=2.834\times10^5$J/mol；$A=1.583\times10^{36}s^{-1}$。因此不同温度下的 k 值可用下式求得：

$$\lg k=36.2-\frac{14800}{T} \tag{6}$$

在计算灭菌时间时，还应确定最终残留活菌数，从实践的角度看，认为以 $N=10^{-3}$ 是可取的。

也有一些微生物在受热死亡时须先经历一个耐受期，然后再进入热敏感期，它在耐受期的灭菌速率常数 k_R 高于热敏感期的 k_S[18]。对这些微生物来说，以用下式计算灭菌时间更为合理。

$$\frac{N}{N_0}=\frac{k_R}{k_R-k_S}[\exp(-k_St)-\exp(-k_Rt)] \tag{7}$$

3.2. 灭菌过程中培养基有效成分的保留

在灭菌过程中难免会使一些培养基中有效成分受热破坏。问题在于既要使培养基达到灭菌要求，又要使其中的有效成分尽少破坏。培养基中有效成分受热破坏与灭菌一样也呈现出一级反应的特性。设其降解速率常数为 k'，其活化能为 $\Delta E'$，则在灭菌温度从 T_1 增高至 T_2 时，k'_2 与 k'_1 的比值为：

$$k'_2/k'_1=\exp\left[\frac{\Delta E'}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\right] \tag{8}$$

同样，在同一温度变化范围中，灭菌速率常数 k_2 与 k_1 的比值为：

$$k_2/k_1=\exp\left[\frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\right] \tag{9}$$

以式 (9) 除式 (8)，得

$$\frac{k_2/k_1}{k'_2/k'_1}=\frac{\exp\Delta E}{\exp\Delta E'} \tag{10}$$

在灭菌过程中，微生物营养细胞 ΔE 约为 200～270 kJ/mol，微生物芽孢 ΔE 约为 300 kJ/mol；而在化学物质降解过程中，$\Delta E'$ 约为 70～110 kJ/mol。从式 (10) 可见：在同样温度变化时，灭菌速率常数的变化率要大于有效物质降解速率常数的变化率。如灭菌温度从 105℃增至 130℃，嗜热脂肪芽孢杆菌的 k 值从 0.067 增至 17.92min^{-1}，即增大了 268 倍，而培养基中维生素 B_1 的 k'值从 0.019 增至 0.117min^{-1}，仅增大 6.16 倍。虽然温度升高后，k'值也有所增大，但因灭菌时间有了更大幅度的减少，因而 $k't$ 值却是减小了。如在 $N_0/N=10^{16}$，105℃时灭菌，灭菌时间 $t=550$min，维生素破坏率大于 99.99%，而在 130℃时灭菌，灭菌时间仅需 2.06min，维生素的破坏率也下降至 21.4%。为此，工业上常采用高温快速方法灭菌。从理论上讲，可以进一步提高灭菌温度，以保留更多营养成分，但操作上很难掌握。

3.3. 工业灭菌的实施

(1) 分批灭菌　也称实罐灭菌，即将配制好的培养基放入发酵罐，连同发酵罐同时进行灭菌。开始时先将蒸汽通过夹套或蛇管进行间接加热，以减少冷凝水过分稀释培养基；待培养基达 80℃后，再以直接蒸汽通入培养基内加热至灭菌所需温度，一般为 121℃，即罐表压为 0.1MPa，然后维持此温度 20～30min。此时有关排汽阀门应适度连续开启，以驱出残留空气并使蒸汽畅通，同时起着对附属管道的灭菌。灭菌完毕后，应立即通入无菌空气以防止冷却时罐内形成负压而吸入外界空气，然后通过夹套或蛇管将培养基尽快冷却。

(2) 连续灭菌　将配制好的并经预热(60～70℃)的培养基用泵连续输入用直接蒸汽加热的加热塔，使其短时间内达到灭菌温度 126～132℃，然后进入维持罐，使其在灭菌温度下维持 3～7min 后再进入冷却管，最后进

入事先已进行灭菌操作的发酵罐中（见图2）。

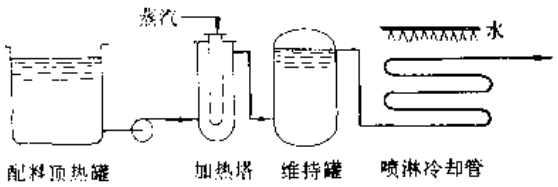


图2 培养基连续灭菌装置示意图

上述流程中的维持罐若能以维持管代替则更为理想。因为维持罐一般无机械搅拌装置，经加热的培养基在维持罐内的停留时间无法控制，有可能导致部分培养基在未到达预定时间前即离去而达不到灭菌要求，而部分培养基则停留过长而遭致有效成分过多破坏。相对来说用维持管可以改善上述缺点，但也应考虑到培养基在管道中的流动并非理想的活塞流，而以中心部分的流速最大，且存在着径向的流速递减，若以平均停留时间计算维持管的管长时，接近中心部分的培养基因不到预定停留时间即离开维持管而形成灭菌不足；若以最大流速计算管长时，则近管壁部分的培养基会产生过热现象。较合理的解决方法是适当增长平均停留时间，也即适当增加管长。具体地讲，是使维持管内的贝克来（Péclet）数 Pe（$Pe=\frac{uL}{D_e}$，u 为平均流速，L 为管长，D_e 为轴向有效扩散系数；活塞流时 $Pe=\infty$；在返混不大时，$Pe=\frac{2}{\sigma^2}$，σ^2 为物料在管中停留时间分布的无因次方差）等于1000；也可用 Aiba 等提出的计算连续灭菌的算图查出 $Pe=1000$ 时的 $k\frac{L}{u}$ 或 kt 值，以求出合适的 L 值[7]。

应该指出动物细胞培养基不能用蒸汽灭菌，因为这种培养基中含有多种微量的氨基酸、生长激素以及血清等热敏物质，只能用孔径为0.2 μm的滤膜进行除菌，但这种滤膜不能除去培养基中的病毒和支原体。

3.4. 工业中空气除菌的方法

在好气发酵和进行无菌操作的设备或工作室中都需要使用大量无菌空气。工业上大规模的无菌空气是用过滤方法获得的。

用于空气除菌的过滤器有两大类：一类是深层过滤器，指的是利用活性炭等颗粒状介质或棉花、玻璃纤维、合成纤维等纤维性介质装填成的填充床或由上述纤维性介质经加工制成的滤板（纸）进行空气过滤；二是指绝对过滤器，即用具有均一的孔径为0.2μm的由高分子材料、陶瓷或烧结金属制成的滤膜或滤管制成。

3.5. 深层过滤的机理[13]

深层过滤最常用的是纤维性介质，这种介质填充床中的平均空隙一般要大于50 μm，即远大于微生物的尺度（球菌的直径或杆菌的杆径约为0.5～1 μm）。因此在这种过滤器中的除菌不是真正的过滤，而是惯性、拦截、扩散、静电等作用将气流中的微生物除去。

3.5.1. 惯性（撞击）除菌

指颗粒随高速空气的夹带并借其本身的质量形成的惯性力与静止的介质相撞而被介质捕集（见图3的上部分）。

$$\eta_{imp}=0.025\,St^{1.2} \tag{11}$$

$$St=\frac{Cf\rho_p d_p^2 v}{18\mu D_c} \tag{12}$$

式中 η_{imp}——单纤维撞击效率；

St——斯托克斯（Stokes）数；

Cf——坎宁安（Cunningham）因子，在空气除菌过程可为1.16；

ρ_p，d_p——分别为颗粒的密度和直径；

v，μ——分别为空气的流速和粘度[$v=v_0/(1-\alpha)$，v_0 为空塔气速，α 为介质填充率]；

D_c——纤维的直径。

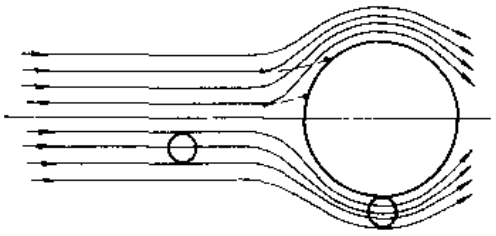


图3 单纤维除菌机理

上半部惯性；下半部拦截

3.5.2. 拦截除菌

指部分面对介质的颗粒随着气流前进而被介质拦截（见图3的下部分）。

$$\eta_{int}=\frac{1}{2-\ln Re}\left[(1+\kappa)\ln(1+\kappa)\quad\frac{\kappa(2+\kappa)}{2(1+\kappa)}\right] \tag{13}$$

$$Re=\frac{D_c v_0 \rho}{\mu};\quad \kappa=\frac{d_p}{D_c} \tag{14}$$

式中 η_{int}——单纤维拦截效率；

Re——雷诺（Renold）数；

ρ——空气密度。

3.5.3. 扩散除菌

指的是小于1μm的粒子所产生的布朗运动而形成的扩散，当粒子遇到介质即被捕集。

$$\eta_{dif}=1.3Pe^{-2/3}+0.7\kappa^2 \tag{15}$$

式中　η_{dif}——单纤维扩散效率；

Pe——贝克来（Péclet）数（$Pe=v_0D_c/D_{Br}$）；

D_{Br}——布朗运动扩散系数，其值在空气除菌时约为 2.8×10^{-11}m/s。

3.5.4. 静电除菌

指颗粒与介质间具有不同电荷时因静电吸引而捕集。一般认为细菌表面常带负电荷。

3.6. 深层过滤器的计算

3.6.1. 组合除菌效率的计算

4 种单纤维除菌机理中，除静电除菌外均可进行其效率的计算。其组合效率 η_c 可以是 η_{imp}、η_{int}及 η_{dif}之和，如图 4 所示。从图中可以看出，除菌效率与气流速度 v_0 的关系明显。由于将个别效率叠加不甚合理。组合单纤维效率还可用式（16）及式（17）求得：

$$\eta_c=1-(1-\eta_{imp})(1-\eta_{int})(1-\eta_{dif}) \tag{16}$$

$$\eta_c=\frac{6}{Sc^{2/3}Re^{1/2}}+3\kappa^2Re^{1/2} \tag{17}$$

式中　Sc——施密特（Schmidt）数（$Sc=\frac{\mu}{\rho D_{Br}}$）。

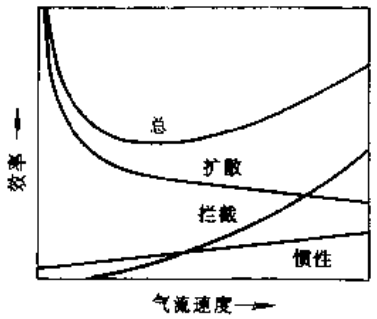


图 4　η_{imp}，η_{int}，η_{dif}及 η_c 与 v_0 的关系

3.6.2. 过滤床高度计算

在深层过滤器中，可以认为气流在通过过滤层中的微生物浓度的下降速度与进入的微生物浓度成一次方关系，即：

$$\frac{dC}{dL}=k_fC \tag{18}$$

于是
$$L=2.303\frac{1}{k_f}\lg\frac{C_0}{C_s} \tag{19}$$

或
$$L=2.303\frac{1}{k_f}\lg\frac{N_0}{N_s} \tag{20}$$

$$k_f=\frac{4\alpha\eta_c}{\pi D_c(1-\alpha)} \tag{21}$$

或
$$k_f=\frac{4\alpha(1+4.5\alpha)\eta_c}{\pi D_c(1-\alpha)} \tag{22}$$

式中　L——过滤床高度，m；

k_f——过滤床除菌常数，1/m；

C_0/C_s 及 N_0/N_s——分别为进出口气流中微生物的浓度比及个数比。

式（22）适用于 $\alpha<0.1$ 及 $k_f<1/(1+4.5\alpha)$ 的场合。

3.7. 空气除菌的实施

3.7.1. 空气的减湿[19]

压缩空气中的水分很容易达到饱和而析出水滴，这是因为空气的压力愈大，其露点愈高，见式（23）。当压缩空气中的水滴进入过滤器后，很容易使过滤介质润湿，甚至结团变性，严重影响除菌效能。为此，在空气进入过滤器前，应有一个预处理过程，使其具有一定的温度、湿度和压力并尽量除去其中的尘埃。

空气预处理的流程一般如图 5 所示。首先是空气压缩机将来自大气的空气压缩至表压 0.25MPa 左右，此时气温约为 100℃以上，因此应将其进行必要的冷却，冷却的温度需根据进口空气温度和相当湿度按式(23)进行计算，以使出口空气的相对湿度约为 60%左右。

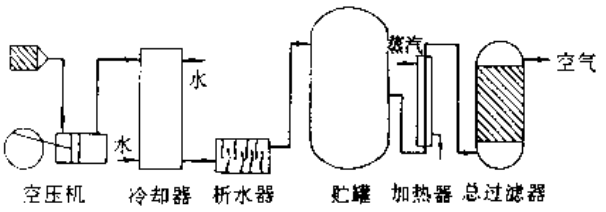


图 5　空气预处理流程

在空气中的绝对含水量（湿含量）不变时，进出口空气的相对湿度、温度（以此温度下的饱和水蒸气压表示）与压力之间的相互关系为：

$$\phi_2=\phi_1(p_{s1}/p_{s2})(P_2/P_1) \tag{23}$$

式中　ϕ——相对湿度；

p_s——饱和水蒸气压；

P——压缩空气的绝对压力；

下标 1 表示进口空气状态，2 为出口状态。

若冷却过分，并在 $\phi_2\geqslant100\%$时，即有水滴从压缩空气中析出，此时必须按式（23）加热至相对湿度为 60%左右再进入过滤器。

3.7.2. 过滤器的结构与操作

(1) 深层过滤器 此种过滤器一般为圆筒状，介质两端各以多孔板加以压紧（见图6）。常用介质为未经脱脂纤维长度适中（约2～3cm）的棉花，其实密度为1520kg/m³，填充密度可为130～150kg/m³，故其填充率为8.5%～10%，如用玻璃棉（应选用直径为3～20μm的无碱玻璃棉），其实密度为2600kg/m³，填充密度为130～280kg/m³，故填充率为5%～11%。但目前已不允许在医药食品工业中再使用玻璃棉制备无菌空气。实践中，通过过滤器筒体的气流速度为0.2～0.5m/s，通过过滤器的压力降为0.02～0.05MPa。

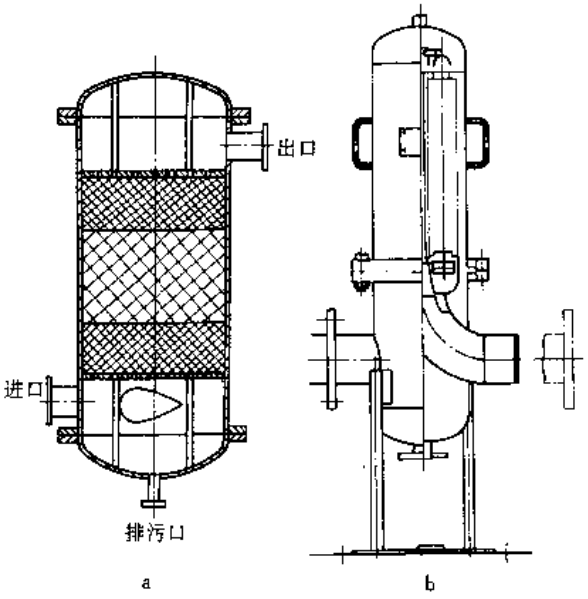


图6 常用空气过滤器示意图
a. 深层过滤器；b. 绝对过滤器

(2) 滤纸过滤器 这是用超细玻璃纤维制成的滤纸作为过滤介质，并用树脂进行处理使之改善其增韧和疏水性能，其孔径约为1～1.5μm，厚约0.25～0.4mm，填充率约为14.8%，通常以3～6张滤纸叠合使用。为了增加其使用时的机械强度，在滤纸层两面各有麻布及金属网覆盖。空气通过滤纸层的流速一般为0.2～0.5m/s，压力降不大。

(3) 绝对过滤器 这种过滤器的滤筒一般制成可置换式的，便于装卸。滤筒除中空多孔不锈钢滤筒芯和保护性金属网以及纤维性外套外，关键性的是一层孔径为0.2μm的滤膜。滤膜一般为可耐受蒸汽灭菌的聚四氟乙烯为基材，其孔隙率约为80%，因此对空气的阻力甚小。小型过滤器中仅一个或数个滤筒，大型的可有数十个滤筒。为避免尘埃堵塞滤筒，在空气进入绝对过滤器之前，应先经过粗过滤。也有用烧结金属制成的盲端式滤管，但其孔径不够一致，性能较差，还达不到绝对过滤的要求。

4. 大规模细胞培养技术[7,10,11,14,20]

4.1. 各类细胞的培养特性

微生物细胞中细菌属原核细胞，而真菌——酵母和霉菌以及动、植物细胞都属真核细胞，它们在结构、功能、营养要求、增殖方法以培养条件上有较大的差别。

原核细胞与真核细胞最明显的区别是前者虽具有一个反映其遗传特征的基因组（染色体），但因无外膜将其包围而成细胞核，而后者则明显具有外膜的细胞核，其中含有多个基因组并藉组蛋白加以联接的染色体。此外，前者的细胞质中仅含有核蛋白体（供合成蛋白质用），有的还有贮存颗粒（贮存多糖、脂肪等用）、芽孢（在不利环境下形成且在有利环境下出芽）等而不具备真正的细胞器，而后者则具有典型的细胞器，如线粒体（营呼吸和氧化磷酸化作用）、内质网（供蛋白质和脂肪合成用）、高尔基体（营排泄产物的分解与合成用）、空泡（起营养物消化、废物贮存、渗透压调节、细胞外形维持作用）、叶绿体（内含叶绿素，供光合作用）等，但空泡和叶绿体仅存在于植物细胞中。

各种与细胞培养有关的特点见表2。

4.2. 细胞培养中氧的需求与供应

除了厌氧微生物外，细胞培养中都需要供应足够的溶解于培养基中的氧以供碳源（能源）的生物氧化，并从中获得细胞新陈代射、生长繁殖以至形成产物所需要的物质和能量。细胞在培养过程所需氧量除了与细胞类别有关外，还与培养条件如培养基成分、培养温度、细胞龄、细胞浓度等有关。通常以摄氧率（OUR，也称耗氧率），mmol O_2/(L·h)或呼吸强度Q_{O_2}或比摄氧率，mmol O_2/(g干重·h)表示细胞的耗氧速率，而

$$OUR = Q_{O_2} \cdot X \qquad (24)$$

式中 X——培养物中细胞浓度，g干重/L。

氧在水中的溶解度很小，如25℃、常压下的饱和浓度仅为0.24 mmol/L，约含7.7 mg/kg，仅为同温度下葡萄糖在水中溶解度的1/6000。在实际生物反应器中，虽罐压略高于常压，但氧的溶解度随温度和水中溶质的增加而减少，因此，氧在培养基中的最高浓度也仅8mg/kg左右（约0.25mmol/L）。若罐内培养物的摄氧率为40mmol/(L·h)，那么，不到半分钟时间即可将培养基中的溶解氧消耗殆尽。为此，不断向培养液中通气，并通过机械搅拌等方式帮助空气中氧的溶解是十分重要的。

空气是以气泡形式导入生物反应器的，它须首先靠氧的分压差通过若干传递屏障才能溶解于培养液主流，因而有一个氧传递速率（OTR）问题：

表 2　各类细胞的培养特点

项　目	微生物细胞	哺乳动物细胞	植物细胞
大小，μm	球菌 ϕ 0.5～1 杆菌 ϕ 0.5～2.2 L 1.2～7 放线菌 菌丝约为 ϕ 0.5～1.4 酵母 ϕ 5～10 霉菌菌丝约为 ϕ 3～10	淋巴细胞 ϕ 10～20 其他统称大小为 10～100	ϕ 20～40 L 100～200
细胞壁与细胞膜	革兰氏阴性细菌： 有外膜及内膜。外膜也称细胞壁，由肽葡聚糖组成，质坚韧；内膜也称胞质膜，由蛋白质、脂肪、糖类组成 革兰氏阳性细菌： 仅有由肽葡聚糖、磷壁酸质构成的细胞壁（胞质膜） 真菌仅有胞质膜	无细胞壁，仅有胞质膜，由蛋白质和磷脂形成双层膜，有时也含有甾醇存在，以增强细胞强度	有细胞壁，由纤维素、果胶等构成；细胞膜与其他细胞的胞质膜组成相似
液体培养中的生长方式	悬浮，但部分微生物能分泌粘性物质而形成菌团或菌膜，有些霉菌菌丝能绕结成小球	除淋巴细胞和杂交瘤细胞外，一般要求贴壁培养，且是单层（成片）培养，不能相叠	悬浮，但细胞一般成凝聚体
增殖方式	细菌和放线菌以裂殖为主；酵母以芽生为主，但也可通过两个配子形成合子，分裂后成子囊孢子，每一子囊孢子发芽后形成一新细胞；霉菌通过气生菌丝形成的分生孢子的出芽增殖	进行间接（有丝）分裂，即先有染色体的纵裂	间接分裂
倍增时间，h	0.5～5	15～50	24～72
营养要求	简单，以碳水化合物、无机和有机氮源、微量元素为主	很复杂，要求有多种氨基酸、维生素、无机盐、葡萄糖、血清（如不用血清，要用多种生长因子）	较复杂，要求有多种无机盐、维生素、蔗糖、植物生长调节剂（包括植物生长素、细胞分裂剂等）
环境影响	一般可耐受较粗犷的环境条件	非常敏感，仅能限制于苛刻的环境要求	较敏感，对环境条件有较严格要求
对剪切的敏感性	低，但对丝状菌较敏感	非常敏感	较敏感
摄氧率 OUR mmol/(L·h)	30～200	在细胞浓度为 10^6 细胞/L 时，0.4～10	5～80
呼吸强度 Q_{O_2} mmol/(g 干重·h)	细菌 2～90 酵母　8 霉菌 3～4	0.15～0.4	0.2～4
对生物反应器提供氧传递系数 K_La 的要求，h^{-1}	100～1200	1～25	20～30

$$OTR=K_La(C^*-C_L),\ mmol/(L\cdot h) \qquad (25)$$

式中　K_La ——气液相间氧的体积传递总系数，h^{-1}；

C^* ——相当反应器中气相氧分压的氧浓度，mmol/L；

C_L ——溶解于液相的氧浓度，mmol/L。

在培养或发酵过程中，若 OTR=OUR，培养液中的 C_L 值即可保持为一稳定值；而当 OTR 大于或小于 OUR 时，C_L 值即不断上升或下降，直至一个新的稳定值。在实际过程中，OUR 值不是一成不变的，一般是在发酵过程的起始后和结束前较低，而在细胞生长达到对数生长期的中后期最大。

即使维持发酵罐的搅拌和通气情况不变，过程中的OTR值也会随着时间而变化，这是因为在培养或发酵过程中，由于细胞量的增多、培养液成分的变化，引起培养液的流变学性质和一些物性常数如扩散系数等的变化，这样就会引起 K_L、a、C^* 和 C_L 诸值的变化，进而影响OTR值，并向减小的方向变化。较理想的方法是根据过程中OUR的变化而改变发酵罐的搅拌转速和通气速度，使培养液一直维持在一定的 C_L 值上。

4.3. 常见培养方式

4.3.1. 分批培养

由于细胞遗传性的不稳定以及难以长时间维持纯种培养，因此分批培养（发酵）是最常见和最基本的细胞培养方式。此方式的优点是操作简便，灵活；但由于过程参数和状态是时变的，对过程控制带来了困难。此外，还存在操作周期短、设备利用率低、劳动强度大等缺点。

4.3.2. 补料-分批培养

补料-分批（fed-batch）培养或简称补料培养是一种改良的分批培养方法，即在培养开始时，仅在发酵罐中放置½～⅔的培养基，待细胞生长到达对数生长期或在发酵产物形成高峰时进行补料。补料可以是微量连续的，也可以是大量间歇的。更理想的是利用控制系统对过程的溶氧、pH值或浊度进行监测，在被控参数产生偏异时即进行补料。此种培养可以避免高浓度基质对细胞生长或产物形成的抑制，使细胞生长或产物形成在较长时间内处于较佳条件。因此，目前应用很广。

4.3.3. 反复放料与补料的培养

这种培养方法的开始阶段如常规分批培养，但到达培养或发酵结束时，并不把培养（发酵）液全部排出，而仅排出其中一部分，同时补入同体积的新鲜培养基或必要的成分。放出的部分可交下游加工工序处理，留下的部分继续进行培养或发酵。上述交替可重复多次，因此也可称半连续培养（发酵）。它的优点是可以加长反应器的有效生产时间。

4.3.4. 釜式反应器中的连续培养

利用搅拌釜反应器进行连续培养（也称CSTR培养），开始阶段与分批操作相同，待细胞达到最适生长期或最适产物形成期时，即不断加入新鲜培养基并排出等量的反应液。当稀释率（通入新鲜培养基的体积流量与反应器操作体积之比）与细胞的比生长速率数值相同或其他过程参数如培养液中的细胞浓度、基质浓度保持不变时，说明过程已达动态平衡状态。一般情况下，欲使过程达到平衡状态的时间是新加培养基在反应器中停留时间（稀释率的倒数）的20倍左右。稀释率增长不能过大，其最大值不能大于细胞的最大比生长速率，否则反应器中的细胞将被加入的新鲜培养基稀释乃至全部“洗出”。要使连续培养（发酵）过程中单位时间所获得的细胞或产物尽可能多，就应使稀释率与出口时的细胞浓度或产物浓度的乘积为最大。在实际操作时，还应结合排出的基质浓度进行综合经济核算，若在达到最高细胞量或产物量时出口的基质浓度太高则经济上不合理。釜式连续培养可以有两种控制方法，即恒化（chemostat）和恒浊（turbostat）培养，前者控制反应器中的限制性基质浓度不变，后者则控制细胞浓度（以浊度表示）不变。釜式连续培养也可以是双罐或多罐串联操作，使各罐各自维持一定的操作状态。这种操作方式除用来进行动力学研究外，也适用于一些具有较稳定遗传性能的菌种或对纯种培养要求不高的过程，如酵母、酒精、丙酮-丁醇、单细胞蛋白的生产中。

4.3.5. 管（塔）式反应器中的连续培养

与釜式反应器中的流体混合良好的情况相反，管（塔）式反应器除了有流体循环装置的外，反应器前后（指多管式）或上下（指塔式）的基质浓度和细胞浓度有较大的差异。培养基在反应器中的平均停留时间为管（塔）长除以培养基平均流速。由于细胞培养或微生物发酵的周期较长，因此管（塔）反应器较少用于上述目的，但塔式固定床或流化床反应器常用于以固定化酶或固定化细胞作催化剂的场合。

4.3.6. 细胞再循环的连续培养

不论是釜式或塔式反应器在连续操作时均可将出口成熟的培养液经过一细胞分离器（可以是重力沉降器或离心沉降器）将培养液中细胞进行富集后返回反应器，而将细胞浓度较稀的部分从分离器中以与反应器进料相同的流量从系统排出（见图10）。由于有较高浓度的细胞返回反应器，使器内生物催化剂量有了较大提高，这样就使出口基质浓度下降，“洗出”时的新加入料液量可增大（实际上是增大了临界稀释率），使反应器的生产能力有所增大。返回反应器的培养液的循环量（指与料液量相比）愈大、返回培养液中的细胞量愈高，上述效果就愈明显。这种操作适用于大量污水的生物处理。

4.3.7. 灌注培养

灌注（perfusion）培养是指在分批培养的中后期分批地抽出部分废培养液，并以同样体积的新鲜培养基注入反应器。在抽出时应采取措施（如重力沉降、过滤等）将细胞留在反应器中不使其随废液抽出。这种操作，由于加入了新鲜培养基又去除了废培养基中可能存在的有害物质，因此可大大延长培养周期。它主要适用于倍增时间长

的动、植物细胞的培养。

4.3.8. 其他特殊培养方法

(1) 混合培养　适用于需多种生物体协同作用或生物体本身存在共栖现象的场合，如污水处理就存在混合培养问题。在此种培养中，应注意使培养基和培养条件同时满足多种生物体的需要。

(2) 同步培养　在一般分批培养中，细胞的分裂往往不能同步而使细胞处在不同生长阶段。若要求最终细胞能控制同一生长阶段，则需采用一定手段以达到此目的。如对芽孢杆菌可通过加温以杀死其营养菌体而保留其芽孢，然后将芽孢同步萌芽后才进行培养；对一般细菌可采用阶段性降温培养，使全部菌体均不进行分裂，当升温后，所有细胞均可同步进行分裂。

(3) 透析培养和过滤培养　这是利用透析膜或微孔滤膜与微生物培养或发酵过程加以耦合以去除培养液中有害代谢物质的操作过程（见图 7）。两者相同之处是在培养过程中均将细胞留在反应器中，但透析培养时透析膜两侧各种物质的交换是借浓度差作为推动力的，一般进行分批培养；膜过滤培养时，滤液是靠泵压出系统的，一般进行连续操作。

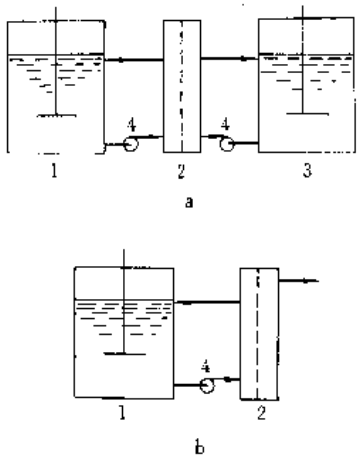


图 7　透析培养 (a) 和过滤培养 (b) 示意图
1—生物反应器；2—透析器或过滤器；3—贮罐；4—泵

(4) 萃取发酵和吸附发酵　这是属于生化反应与产物分离提取相耦合的过程，对减少产物抑制特别有效。用于萃取和吸附的有机溶剂或离子交换树脂若直接置于生物反应器中，应注意对细胞无毒且对纯种培养无不利影响并易于与发酵液分离。

(5) 减压或气提培养　这也是属边发酵边分离的一种特殊培养方法，适用于发酵产物易挥发的情况，具体方法是在发酵罐排气口接上真空或以惰性气体在发酵罐和冷凝器间不断循环。

4.4. 贴壁性动物细胞的培养[30]

表 2 中已指出，除血液细胞、淋巴细胞和杂交瘤细胞外，一般动物细胞如表皮细胞、成纤维细胞等在生长过程中都具有贴壁要求 (anchorage dependent) 的倾向，即其生长和分裂要贴附在一定的固体表面上才能实现，其结果是在上述表面上形成了致密的单层细胞。在实验室中一般是用玻璃或聚丙烯制成的双碟或方瓶静止培养动物细胞。规模稍大时可用带电磁搅拌的搅瓶 (spinner bottle) 或置于水平双转轴上滚动的滚瓶 (roller bottle) 进行培养。在工业中大规模培养贴壁动物细胞是在反应器中加入惰性的微载体 (microcarriers)，以提供大面积的细胞培养表面。微载体一般用天然大分子聚合物如葡聚糖、甲壳素、纤维素、胶原经交联后作为基体，有的需在表面或整体与 DEAE(二乙氨乙基) 等进行反应或以变性胶原偶合，也有以聚乙烯亚胺涂抹的，以使微载体带有一定正电荷 (细胞一般带负电荷) 或增加某些贴壁因子。近年来，也有用合成高分子材料制备的大型或纤维状载体出现。一般微载体遇培养基后溶胀，其粒度约为 60～200μm，密度为 1.03～1.05g/cm³ (最大不能大于 1.1g/cm³) 以使其能悬浮在培养基中。微载体一般可耐蒸汽灭菌，通常加入量为 3～5g 干基/L 培养液，约可提供 1.8～3m²/L的表面积；当接种量为 1～5×10⁵ 细胞/mL 时，培养结束时可达 5×10⁶ 细胞/mL。长在微载体上的细胞可用 0.125%～0.25%的胰蛋白酶或 0.02% EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 溶液加以消化洗脱。

5. 生物反应动力学[7,9~11,16,21,22]

生物反应动力学是在一定限制条件下研究生化反应中底物 (或基质) 的浓度 (或其消耗速率) 与细胞浓度 (或细胞生长速率) 及产物浓度 (或产物形成速率) 之间的相互关系的。通过对它的研究，可以定量地了解生化反应及生物过程中如何正确地掌握和控制底物(或基质)的浓度 (或其消耗速率)，使细胞浓度 (或其生长速率) 和产物浓度 (或其形成速率) 达到可能达到的合理状态。

5.1. 酶反应动力学

酶反应有不少类型，有单底物单产物的，也有多底物多产物的，更有采用多酶系统的，现着重将最基本、最普遍的单底物单产物的反应介绍于下。

$$S+E\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}ES\xrightarrow{k_2}P+E \tag{26}$$

式中　S、E、ES 及 P ——分别表示底物、酶、酶-底物复合物及产物，同时也表示各自的浓度；

k ——反应速率常数。

一般情况下，第一步反应——底物被酶的活性部位所吸附并进行催化反应和形成复合物是一个快反应，且是可逆的，而第二步反应——产物从复合物中脱附而解脱出来，则是一个慢反应，并可认为是不可逆的，即

$k_{+2} \gg k_{-2}$。

因此，整个反应速率 v 决定于第二步的反应速率，即：

$$v = k_{+2}ES$$

反应中的 ES 的纯形成速率为：

$$dES/dt = k_{+1}E \cdot S - k_{-1}ES - k_{+2}ES \qquad (27)$$

设在反应初始时投入的酶浓度为 E_t，则 E_t 为 E 及 ES 的和。于是：

$$dES/dt = k_{+1}(E_t - ES)S - k_{-1}ES - k_{+2}ES$$
$$= k_{+1}E_tS - (k_{+1}S + k_{-1} + k_{+2})ES$$

在反应达到动态平衡时，$dES/dt = 0$，于是式 (26) 变为：

$$v = \frac{k_{+2}E_tS}{S + (k_{-1} + k_{+2})/k_{+1}} = \frac{V_mS}{K_m + S} \qquad (28)$$

式中 $V_m = k_{+2}E_t$，为最大酶反应速率；

$K_m = (k_{-1} + k_{+2})/k_{+1}$，为米氏常数。

式 (28) 是由米凯利斯 (Michaelis) 及门坦 (Menten) 在 1913 年提出的，常称为米氏方程式，其典型标绘见图 8。

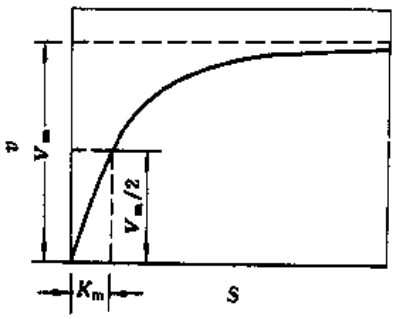


图 8 米氏方程式的标绘

从式 (28) 及图 8 中可以看出：当 S 很大时，$v \approx V_m$，此时 v 基本上不随 S 增大而增大，接近零级反应；当 S 很小时，v 与 S 间几成直线关系，其斜率为 V_m/K_m，近于一级反应。从式 (28) 中还可看出：当 $v = V_m/2$ 时的 S 值即为 K_m 值。可以从酶的活性中心理论来说明上述事实：当底物浓度很低时，酶的活性中心远未被饱和，因此反应速率几乎随底物浓度的增加而直线上升，而当底物达到较高浓度后，酶的活性中心已基本被底物饱和，反应速率当然基本不增加而达到最大值。式 (28) 中的 K_m 值一般都小于 10^{-2}mol/L 的数量级。K_m 愈小，图 8 的曲线愈陡，说明底物与酶的亲和程度愈大；反之，K_m 愈大，曲线愈平坦，两者亲和程度愈小。

在实际情况下，酶反应速率还会受到酶的失活和抑制的影响，达不到米氏方程式的计算值。

酶的抑制有两类不同的情况：一类是指酶的活性中心与抑制剂进行了共价结合而导致酶的永久性失活，因此称为不可逆抑制；另一类是指部分酶分子因被抑制剂所结合而使这些酶不能参与酶反应，并不引起酶的完全失活，因此称为可逆抑制。可逆抑制还可分为下列 3 种。

(1) 竞争性抑制　当抑制剂 I 与底物 S 在结构上有类似之处时，I 与 S 均可竞争地与游离酶 E 结成 EI 和 ES，但 EI 不能参与酶反应。

(2) 非竞争性抑制　其特点是 E 除了能与 I 和 S 形成 EI 和 ES 外，ES 还能与 I 形成 EIS。其中 EI 及 EIS 均不能参与酶反应。

(3) 反竞争性抑制　其特点是 I 不能与 E 形成 EI，但能与 ES 形成不能参与酶反应的 EIS。

值得注意的是有时产物因其结构类似底物，也能对酶引起竞争性或非竞争性抑制。详见表 3。

表 3 双底物酶反应以及存在抑制时的酶反应动力学模型

酶反应型式	动力学模型
双底物反应	$v = \frac{V_mS_1S_2}{(K_{m1} + S_1)(K_{m2} + S_2)}$
竞争性抑制反应	$v = \frac{V_mS}{K_m\left(1 + \frac{I}{K_I}\right) + S}$
非竞争性抑制反应	$v = \frac{V_mS}{(K_m + S)\left(1 + \frac{I}{K_I}\right)}$
反竞争性抑制反应	$v = \frac{V_mS}{K_m + \left(1 + \frac{I}{K_I}\right)S}$
底物抑制反应	$v = \frac{V_mS}{K_m + S + \frac{S^2}{K_S}}$
产物抑制反应	$v = \frac{V_mS}{K_m\left(1 + \frac{P}{K_P}\right) + S}$ 或 $v = \frac{V_mS}{(K_m + S)\left(1 + \frac{P}{K_P}\right)}$

注：K_{m1} 及 K_{m2} 分别为 $S_2 \gg S_1$ 和 $S_1 \gg S_2$ 时 S_1 与 S_2 的米氏常数；I 及 K_I 分别是抑制物浓度及其抑制常数；K_S 为底物抑制常数；P 及 K_P 分别为产物浓度及其抑制常数

5.2. 细胞生长动力学

与酶反应过程不同，细胞培养以及发酵过程中不是采用单一或少数的底物，而是采用多基质且含有营养性添加物的培养基。为了动力学研究的方便，可以在诸基质中选择一个关键性基质作为限制性基质，此基质的量是被定量控制且易于检测的，细胞生长速率以及其他与细

胞有关参数的变化均直接与此基质的量有关，因为其他培养基组分均是过量的，与生长和反应速率无关。经常作为限制性基质的有葡萄糖、无机氮、氧等。

5.2.1. 分批培养动力学

在分批培养中，细胞的生长经历了滞后（适应）期、对数（指数）期、稳定（静止）期后进入衰亡期。各生长期都可找出其相应的动力学模型[23]，但在工业生产中，人们最感兴趣的是对数生长期，当然在实际生产中，为了充分利用培养过程残余的基质及营养成分，人们并不是在对数生长期末放罐，而是要适当延长至稳定期的中后期。

在对数生长期，细胞的增长率与培养基中的活细胞浓度成正比，即：

$$dX/dt=\mu X \tag{29}$$

式中　μ——比生长速率（$\mu=dX/Xdt$）；

X——细胞浓度。

因此，细胞的倍增时间 t_d 为：

$$t_d=\frac{\ln 2}{\mu}=\frac{0.693}{\mu} \tag{30}$$

1949 年 Monod[24]在研究限制性基质浓度 S 与细胞比生长速率 μ 时发现：当 S 相当高、细胞处于对数生长期时，S 的下降很迅速，但 μ 却维持在同一水平，说明在对数生长期间，μ 不随 S 变化而呈现一个最大值——μ_m；其后由于 S 下降至某一值以后，μ 即开始不断减小，对数生长期也随之结束，限制性基质开始发挥其对生长的限制作用了。上述现象可以式（31）——莫诺（Monod）方程式表示：

$$\mu=\mu_{max}\frac{S}{K_S+S} \tag{31}$$

式中　S——限制性基质浓度；

μ_{max}——最大比生长速率；

K_S——饱和常数，其值相当于 $\mu_{max}/2$ 时的 S 值。

由于 K_S 值一般很小（约 0.1～100mg/L），因此在分批培养中，细胞在相当长的时间内以 $\mu=\mu_m$ 的比生长速率生长，也就是其有相当长的时间进行对数生长。一般认为，当 $S>10K_S$ 时，$\mu=\mu_m$；在 S 很低时，$\mu=(\mu_{max}/K_S)S$。

其他还有以下若干表达 S 与 μ 之间关系的表达式。

泰西耶（Tessier）模型[25]：

$$\mu=\mu_m(1-e^{-KS}) \tag{32}$$

莫泽（Moser）模型[26]：

$$\mu=\frac{\mu_m S^n}{K_S+S^n} \tag{33}$$

孔图瓦斯（Contois）模型[27]：

$$\mu=\frac{\mu_m S}{K_{SX}X+S} \tag{34}$$

以上式中 K，n，K_{SX} 分别为不同模型中的模型常数。

5.2.2. 连续培养动力学

（1）单釜连续培养　当连续培养达到稳态时，单位时间在反应器中增殖的细胞数应等于从反应器中排出的细胞数，即：

$$\mu XV=FX \tag{35}$$

式中　V——反应器中培养液体积；

X——反应器内也即排出液中细胞浓度；

F——单位时间内进入反应器的料液体积或从反应器中排出的培养液体积。

式（35）可写成

$$\mu=F/V=D \tag{36}$$

式（36）中的 D 称为稀释率，它在连续培养达到稳态时，数值上与 μ 相同。因此说随着 D 值的增大，μ 值也会相应地增大，但由于 μ 值有其上限——μ_m，因而 D 值也有其临界值——D_C。实际上在临界稀释率时是无法操作的，因此时是一个转折点，只要稀释率稍大于临界值，细胞的生长就跟不上培养基的稀释而导致系统中的细胞全部被洗出（washout），系统中的培养基的限制性基质浓度等于进口料液中的限制性基质浓度（见图 9）。

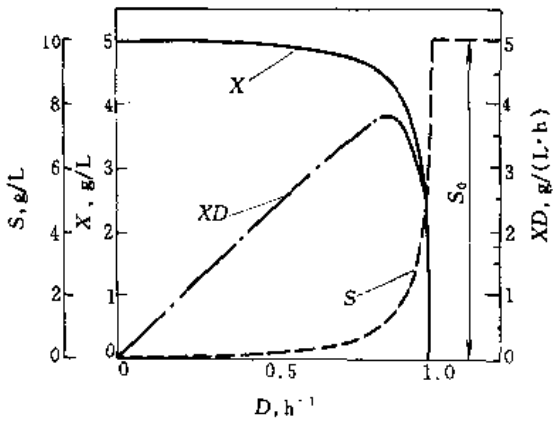


图 9　连续培养中 X，S 随 D 的变化

由于在稳态连续培养中 $D=\mu$，因此式（31）可写为：

$$D=D_C\frac{S}{K_S+S};\quad S=\frac{DK_S}{D_C-D}=\frac{DK_S}{\mu_m-D} \tag{37}$$

图 9 中 D 与 S 间的关系即按式（37）算出。

若已知限制性基质 S 转化为细胞 X 的收率系数 $Y_{X/S}$ 以及进口料液中的初始限制性基质浓度 S_0，则可求出排料细胞浓度 X 值：

$$X=Y_{X/S}\left(S_0-\frac{DK_S}{\mu_m-D}\right) \tag{38}$$

而单位时间的细胞产量和单位培养基体积、单位时间的产量分别为 FX 和 DX。

(2) 双釜连续培养　在双釜体积相同，前釜出料全部作为后釜的进料，即 $V_1=V_2=V$，$F_1=F_2=F$ 时

$$FX_1+\mu_2X_2V=FX_2$$

因此

$$\frac{F}{V}=D_2=\mu_2\frac{X_2}{X_2-X_1} \tag{39}$$

或

$$\mu_2=D_2\left(\frac{X_2-X_1}{X_2}\right)=Y_{X/S}D_2\left(\frac{S_1-S_2}{X_2}\right) \tag{40}$$

式中　$Y_{X/S}$——限制性基质转化为细胞体的收率系数，$Y_{X/S}=\Delta X/-\Delta S$。

按 $Y_{X/S}$ 的定义，可得：

$$X_2=Y_{X/S}(S_0-S_2) \tag{41}$$

要求得 X_2，必需先求得 S_2。为求 S_2，可将式(40)和式(41)与莫诺(Monod)方程式加以关联，即：

$$Y_{X/S}(S_0-S_2)=\frac{Y_{X/S}D}{\mu_mS_2}(K_S+S_2)(S_1-S_2) \tag{42}$$

将式(37)代入上式，得：

$$(\mu_m-D)(S_2)^2-\left(\mu_m\cdot S_0-\frac{K_S\cdot D^2}{\mu_m-D}+K_SD\right)S_2+\frac{K_S^2D^2}{\mu_m-D}=0 \tag{43}$$

式(42)及式(43)中的操作变量为 D(因 $D_1=D_2=D$，故不再分 D_1 及 D_2)，因而可根据不同 D 值，从式(43)中解出 S_2，然后按式(41)求得 X_2 值。

(3) 有细胞回流的连续培养　若在釜式连续培养的基础上将流出液中的细胞适当浓缩后返回反应器，实际上起了不断从反应器接种的作用(见图10)。

若分别以反应器及分离器中的细胞量作物料衡算，可得：

$$\tau F\gamma X+\mu XV=(1+\tau)FX \tag{44}$$

$$(1+\tau)FX=\tau F\gamma X+(1+\tau-\gamma\tau)FX \tag{45}$$

式中　τ——回流比，$\tau>0$；

γ——细胞浓缩比，$\gamma>1$；

$1+\tau-\gamma\tau=1-\tau(\gamma-1)=W$，排出细胞的浓度分率，$W<1$。

将式(44)两侧均除以 XV，则得：

$$\mu=(1+\tau-\gamma\tau)F/V=WD \tag{46}$$

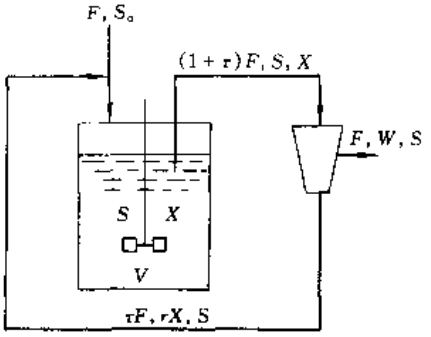


图10　有细胞回流的连续培养示意图

由于 $W<1$，故在此种系统中 $D>\mu$，也就是说，可以在临界稀释度 D_C 大于 μ_m 的情况下操作，因而可以提高反应器的生产能力。此种系统常在污水处理系统中采用。

5.3. 发酵动力学

发酵是在细胞培养的基础上进行的，因此在发酵动力学研究中，除了细胞培养动力学的内容外，还涉及产物形成动力学和基质消耗动力学等方面的内容。

发酵的类型是多种多样的。为了研究不同发酵类型的动力学规律，加登(Gaden)于1959年[28]提出了3种基本类型的发酵过程(见图11)。

(1) 类型Ⅰ　产物比形成速率 q_p 与细胞比生长速率 μ 以及基质比消耗速率 q_s 基本同步(主要为简单的初级代谢产物的发酵)。

(2) 类型Ⅱ　在细胞生长期基本上无产物形成，直至 μ 及 q_s 降至一定值后，产物形成期才明显地出现，同时 μ 及 q_s 也出现了相应的变化(常见于有机酸、氨基酸等较复杂的初级代谢产物的发酵)。

(3) 类型Ⅲ　产物比形成速率 q_p 基本上与 μ 以及 q_s 无关(指抗生素等次级代谢产物的发酵)。

5.3.1. 基质消耗动力学

在发酵过程中，限制性基质除了用于细胞生长外，还用于产物的形成以及细胞维持其生命活动所需要的能量。

在单纯细胞培养过程中

$$\frac{-dS}{dt}=\frac{1}{Y_{X/S}}\cdot\frac{dX}{dt}=\frac{1}{Y_{X/S}}\mu X \tag{47}$$

而在发酵过程中

$$\frac{-dS}{dt}=\frac{1}{Y_G}\mu X+mX+\frac{1}{Y_P}\frac{dP}{dt} \tag{48}$$

式中　$Y_{X/S}$——包括细胞生长过程中能量消耗在内的由限制性基质转化为细胞体的收率系数；

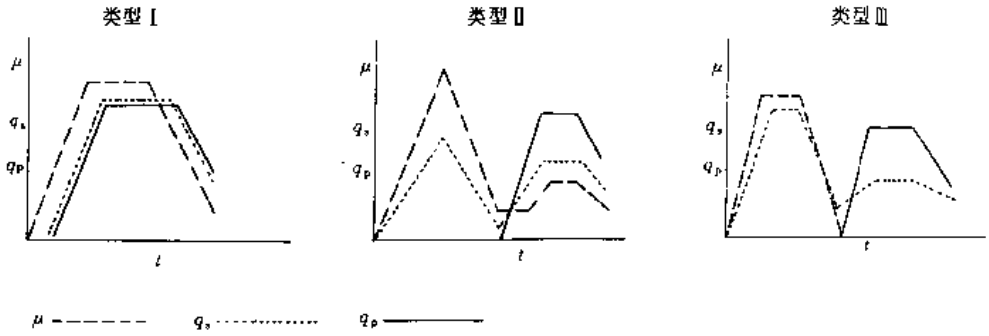


图 11　发酵过程中 q_p 与 μ 及 q_s 的关系

Y_G，Y_P——分别为发酵过程中限制性基质纯用于细胞生长和产物形成的收率系数；

m——维持细胞正常生命活动所耗用的比基质消耗速率，也称维持常数；

P——产物浓度。

式(48)也可写成：

$$q_s=\mu/Y_G+m+q_p/Y_P \tag{49}$$

式中　q_s，q_p ——分别称为比基质消耗速率和比产物形成速率，$q_s=\frac{-dS}{X dt}$，$q_p=\frac{dP}{X dt}$。

5.3.2.　产物形成动力学

吕德金(Luedeking)及皮雷(Piret)在 1959 年提出了下列产物形成的一般表达式[29]：

$$\frac{dP}{dt}=\alpha\frac{dX}{dt}+\beta X \tag{50}$$

或

$$q_p=\alpha\mu+\beta \tag{51}$$

式(51)中的 α 及 β 值因发酵类型不同而有较大的差异，如表 4 所示。

表 4　不同发酵类型下的式(51)的具体形式

类型	细胞生长期	产物形成期
I	$\frac{dP}{dt}=\alpha\frac{dX}{dt}$ ($\beta=0$；产物形成与细胞生长同步)	
II	$\frac{dP}{dt}=0$	$\frac{dP}{dt}=\alpha\frac{dX}{dt}+\beta X$ ($\alpha\approx\beta$)
III	$\frac{dP}{dt}=0$	$\frac{dP}{dt}=\alpha\frac{dX}{dt}+\beta X$ ($\alpha\ll\beta$)

5.4.　一些特殊情况下的动力学问题

5.4.1.　补料分批培养[30]

若补料系连续等速进行，过程中不排出培养液，则：

$$\frac{d(VX)}{dt}=V\frac{dX}{dt}+X\frac{dV}{dt}=\mu XV$$

$$\frac{d(VS)}{dt}=V\frac{dS}{dt}+S\frac{dV}{dt}=FS_0-\frac{1}{Y_{X/S}}\frac{d(VS)}{dt}$$

$$=FS_0-\frac{1}{Y_{X/S}}\mu XV$$

因 $dV/dt=F$，$F/V=D$，故

$$\frac{dX}{dt}=(\mu-F/V)X=(\mu-D)X \tag{52}$$

$$\frac{dS}{dt}=\frac{F}{V}(S_0-S)-\frac{\mu X}{Y_{X/S}} \tag{53}$$

随着料液的流加，使反应器中限制性基质浓度有所增加，但因细胞浓度的增加，逐步使限制基质浓度和细胞浓度均达到各自的拟稳态值。此时，$dX/dt\approx 0$，$dS/dt\approx 0$，$D\approx\mu$。欲使反应器中的细胞总数随时间的指数增加，流加量也必须是按指数增大[31]。

5.4.2.　基因重组微生物的分批培养[16,32,33]

重组菌一般都存在着一定的不稳定性，如在培养过程中的重组质粒的丢失。若以 X^+ 及 X^- 分别表示带有或丢失重组质粒的细胞浓度，μ^+ 及 μ 分别表示上述两细胞的比生长速率，p 为带重组质粒细胞一次分裂过程中丢失重组质粒的机率，则：

$$\frac{dX^+}{dt}=(1-p)\mu^+X^+$$

$$\frac{dX^-}{dt}=\mu X^-+p\mu^+X^+$$

经培养时间 t 后，培养液中带重组质粒与总细胞之比为 f，则：

$$f=\frac{X^+}{X^++X^-}$$

$$=\exp[(1-p)\mu^+t]/\{\exp[(1-p)\mu^+t]+\frac{p\mu^+X_0^-}{(1-p)\mu^+-\mu^-}[\exp\{(1-p)\mu^-t\}-\exp(\mu^-t)]\}$$

若以细胞分裂次数(细胞代数)n 表示培养时间 t，则 $n=\mu^+t/\ln 2$，这样经 n 次分裂后，带重组质粒细胞占总细胞的分率为：

$$f_n=\frac{\alpha+p-1}{(\alpha-1)+p[2^{n(\alpha+p-1)}]} \tag{54}$$

式中 α 为 μ^- 与 μ^+ 之比，典型 α 值为 1.0～2.0。

考虑到种子从斜面扩大到 30m³ 的发酵罐约需经过 25 代增殖，故常以 f_{25} 值衡量重组菌是否具有生产价值。从式 (54) 看，f_{25} 随 α 及 p 的增大而减小，如：$p\leqslant 0.01$，$\alpha<1$，f_{25} 值接近 1，这说明这些重组菌相当稳定；若 α 值接近 2，即使 p 值较小，f_{25} 值也很小并接近于零。现根据式 (54) 计算，在 $\alpha=1.5$，$p=0.01$ 时的 $f_{25}=9.96\times 10^{-3}$。

5.4.3. 混合培养[3,11]

当有两种微生物争夺它们共同需要的限制性基质时，在连续培养中，可能会产生两种情况 (见图 12)。

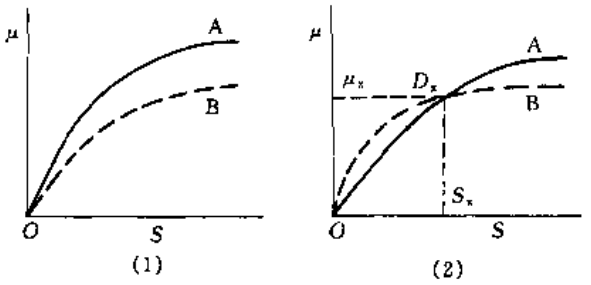


图 12 两种相互竞争的微生物 (A 与 B) 的混合培养

(1) μ_A 恒大于 μ_B，A 将取代 B，这称为排斥作用，无法混合培养。

(2) 两者在 μ-S 关系上相互交叉，这可能出现 3 种结果。

a. 在交叉点上维持 $D_x=\mu_x$，$S=S_x$，这样两种微生物可在稀释率为 μ_x 时共同进行连续培养。当然这是不很稳定的。

b. 若 $D>\mu_x$、同时 $\mu_A>\mu_B$，B 将在连续培养中被“洗出”；A 将是占优势的。

c. 若 $D<\mu_x$，同时 $\mu_B>\mu_A$，A 将在连续培养中被“洗出”；B 将是占优势的。

虽然在分批培养中，两种微生物还是能同时存在，但在一定的时间内其菌体密度比值取决于它们的比生长速率以及起始培养时两者的比例。

关于寻找共培养的条件可通过下列动力学的分析来获得。

$$\frac{dX_A}{dt}=\frac{\mu_{mA}S}{K_{SA}+S}X_A-DX_A$$

$$\frac{dX_B}{dt}=\frac{\mu_{mB}S}{K_{SB}+S}X_B-DX_B$$

$$\frac{dS}{dt}=D(S_0-S)\quad\frac{1}{(Y_{X/S})_A}\frac{\mu_{mA}SX_A}{K_{SA}+S}-\frac{1}{(Y_{X/S})_B}\frac{\mu_{mB}SX_B}{K_{SB}+S}$$

要求 A 与 B 共同存在的条件是：

$$D=\frac{\mu_{mA}S}{K_{SA}+S}=\frac{\mu_{mB}S}{K_{SB}+S} \tag{55}$$

$$S=\frac{\mu_{mB}K_{SA}-\mu_{mA}K_{SB}}{\mu_{mA}-\mu_{mB}} \tag{56}$$

5.5. 宏观生物反应动力学[34]

宏观生物反应动力学是在一般的(本征或微观)生物反应动力学基础上，再考虑到颗粒状生物催化剂(由细胞聚集成的团块或膜状物以及固定化酶或细胞) 的液相与固相传质速率对反应速率影响的动力学。如果再进一步考虑到生物反应器的结构、操作方式和操作条件对生物催化剂传质的影响，就成为生物反应工程的主要内容。

5.5.1. 生物催化剂的外部 (液相) 扩散影响

当微生物过程无产物形成，不考虑维持对基质的消耗，并适用于 Monod 方程式时

$$R=h(S-S^*)=R_{max}S^*/(K_S+S^*) \tag{57}$$

式中 R——过程采用微生物颗粒作为生物催化剂时的比基质消耗速率，$Ms/(M_C\cdot T)$；

R_{max}——S^* 值很大时的 R 值；

h——液相传递系数，$L^3/(M_C\cdot T)$；

S，S^*——分别为液相主流与颗粒表面的限制性基质的浓度，Ms/L^3。

下标 S 表示基质，C 表示干细胞。

当 h 值很大时，$S^*\to S$，$R\to R_{max}S/(K_S+S)$，属反应控制，液相扩散影响很小。

当 h 值很小时，S^* 也相应很小，此时 $R=h(S-S^*)\to R_{max}S^*/K_S$，$R\to hS$，过程属于液相扩散控制。

要使反应能在零级反应区 ($S^*\geqslant S^*_{crit}$) 内进行，其最低液相传递系数 h_{min} 应为

$$h_{min}=R_{max}/(S-S^*_{crit}) \tag{58}$$

在颗粒较小、颗粒与液相间相对运动不大时，液相传递系数可用下式求得。

$$h=D/3\rho_p\ (V_p/A_p)^2 \tag{59}$$

式中 ρ_p——颗粒密度；

V_p，A_p——分别为颗粒的体积和面积；

D ——基质在液相中的扩散系数，L^2/T。

从式（59）看，h 与 V_p/A_p 关系密切。当

$$ak(V_p/A_p)<0.2 \tag{60}$$

时，液相扩散影响可以不考虑。式（60）中 a 为不同形状颗粒的 V_p/A_p 值的校正常数（见表 5）；k 为生物速率方程式中的一个与内扩散（固相）影响有关的系数，1/L（详见 5.5.2. 节）。

表 5　不同形状颗粒的 V_p/A_p 及 α 值

颗粒形状	V_p/A_p	α
平板膜	L	1.00
圆柱颗粒	$r/2$	1.06
球状颗粒	$r/3$	1.16

注：L ··膜厚；r ··颗粒半径。

应该指出上述讨论也适用于固定化酶，只要将 Monod 方程式中的 K_S 改为米氏方程式中的 K_m，以及把 R 和 h 的因次分别改为 Ms/（Me·T）和 L^3/（Me·T）就可以了（Me 表示酶的质量）。

5.5.2. 生物催化剂的内部（固相）扩散影响

内部扩散影响可简单地在式(57)中的末一式中乘以一个内扩散有效因子 λ 来解决（$0<\lambda<1$，当 $\lambda=1$ 时，意即无内扩散影响）。

$$R=h(S-S^*)=\lambda R_{max}S^*/(K_S+S^*) \tag{61}$$

λ 值是两个无因次参数 ak（V_p/A_p）和 S^*/K_S 的函数，与 ϕ_p 值有关。

$$\phi_p=\frac{ak(V_p/A_p)}{(1+2S^*/K_S)^{1/2}} \tag{62}$$

当 $\phi_p\leqslant 1$ 时

$$\lambda=1-\frac{\tanh(akV_p/A_p)}{akV_p/A_p}\left(\frac{\phi_p}{\tanh\phi_p}-1\right) \tag{63}$$

当 $\phi_p\geqslant 1$ 时

$$\lambda=\frac{1}{\phi_p}-\frac{\tanh(akV_p/A_p)}{akV_p/A_p}\left(\frac{1}{\tanh\phi_p}-1\right) \tag{64}$$

表 6 是不同情况下生物速率方程式的表达形式。

在微生物过程中

$$k=[\rho_0\mu_m/K_SD_eY_{X/S}]^{1/2} \tag{65}$$

在固定化酶过程中

$$k=[\rho_eV_m/K_mD_e]^{1/2} \tag{66}$$

式中 ρ_0 ——单位体积的微生物团块中的干细胞质量，Mc/L^3；

ρ_e ——单位体积的固定化介质中酶的质量，Me/L^3；

V_m ——酶的最大反应速率，Ms/(Me·T)；

D_e ——基质在微生物团块或固定化介质中的有效扩散系数，L^2/T。

表 6　不同情况下生物速率方程式的表达形式

适用范围	表达式		说明
	颗粒	平板膜	
任何 V_p/A_p，任何 S^* 时的通式	$R=\dfrac{\lambda R_{max}S^*}{K_S+S^*}$	$N=\dfrac{\lambda N_{max}S^*}{K_S+S^*}$	$N=\rho_0(V_p/A_p)R$ N—[Ms/(L²·T)] R—[Ms/(Me·T)]
足够小的 V_p/A_p，任何 S^* 时（$akV_p/A_p\leqslant 1$）	$R=\dfrac{R_{max}S^*}{K_S+S^*}$	$N=\dfrac{N_{max}S^*}{K_S+S^*}$	$\lambda\approx 1$
任何 V_p/A_p，足够大的 S^* 时	$R=R_{max}$	$N=N_{max}$	$\lambda\approx 1$ $S^*/(K_S+S^*)\approx 1$
大 V_p/A_p，任何 S^* 时（$\phi_p\geqslant 1$）	$\dfrac{R}{R_{max}}=\dfrac{1}{\phi_p}\cdot\dfrac{S^*}{K_S+S^*}=\dfrac{(1+2S^*/K_S)^{1/2}}{akV_p/A_p}\cdot\dfrac{S^*/K_S}{1+S^*/K_S}$	$N=\dfrac{\rho_0R_{max}(1+2S^*/K_S)^{1/2}}{ak}\cdot\dfrac{S^*/K_S}{1+S^*/K_S}$	$\lambda\approx 1/\phi_p=\dfrac{(1+2S^*/K_S)^{1/2}}{akV_p/A_p}$
大 V_p/A_p，小 S^* 时（$\phi_p\geqslant 1$）	$R=\dfrac{R_{max}}{akV_p/A_p}\cdot\dfrac{S^*}{K_S}$	$N=\dfrac{\rho_0R_{max}}{ak}\cdot\dfrac{S^*}{K_S}$	$\lambda=1/\phi_p\approx\dfrac{1}{akV_p/A_p}$ $1+S^*/K_S\approx 1$
大 V_p/A_p，中等以上 S^* 时（$\phi_p\geqslant 1$）	$R=\dfrac{R_{max}}{akV_p/A_p}\cdot\left(\dfrac{2S^*}{K_S}\right)^{1/2}$	$N=\dfrac{\rho_0R_{max}}{ak}\cdot\left(\dfrac{2S^*}{K_S}\right)^{1/2}$	$\lambda=1/\varphi_p\approx\dfrac{(2S^*/K_S)^{1/2}}{S^*/K_S}$

注：当 $akV_p/A_p<0.5$ 时，$\lambda\approx 1$；当 $akV_p/A_p<0.2$ 时，$S^*=S$。

式(65)及式(66)中的 k，在乘以 $a(V_p/A_p)$ 后，实质上与化学反应工程中的蒂尔(Thiele)模数 $\phi=R_0\sqrt{\frac{k(C^*)^n}{D_eC^*}}$ 是相同的。

6. 生物过程中的化学计量学和热力学[7,9,11]

生物过程虽然在具体细节的异化和同化反应间的关系上分复杂，但从本质上看，其每一步反应以至总体的反应都应服从化学计量学和化学热力学的原理和规律。为此，从宏观或整体角度研究上述内容还是可能和必要的。

6.1. 生物过程中的化学计量学

酶反应过程和生物转化过程的反应机制较为简单和明确，其理论产率可从底物和产物的分子量很快地求得，如从山梨醇转化为山梨糖的理论重量转化率为98%，葡萄糖转化为葡糖酸的理论重量转化率为90%。

在发酵过程中，情况就复杂得多了。碳源、氮源以及其他物质必须先要满足形成足够量的菌体——生物催化剂的需要，然后才能进行目标产物的合成，在此同时还会产生不少非需要的副产物。为了对发酵过程进行化学计量，首先要了解有关微生物菌体的主要化学组分及其含量，至于一些微量元素的组成和含量一般不必一一测定，但需测定菌体中的总灰量。一般情况下，菌体的经验分子式可写为 $C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\delta$，其灰分一般为7%～10%。

若以 $C_aH_bO_c$ 表示碳源，NH_3 表示氮源，$C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\delta$ 表示产物，并考虑是好气发酵，则发酵过程的化学计量平衡式可写为：

$$A(C_aH_bO_c)+B(O_2)+D(NH_3)\longrightarrow M(C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\delta)+N(C_{\alpha'}H_{\beta'}O_{\gamma'}N_{\delta'})+P(CO_2)+Q(H_2O) \tag{67}$$

于是，对菌体讲的碳源收率系数：

$$Y_{X/S}=\frac{M\ (12\alpha+\beta+16\gamma+14\delta)/(1-r)}{A\ (12a+b+16c)} \tag{68}$$

式中 r——菌体中灰分含量，%。

对产物讲的碳源收率系数：

$$Y_{P/S}=\frac{N\ (12\alpha'+\beta'+16\gamma'+14\delta')}{A\ (12a+b+16c)} \tag{69}$$

若 $Y_{X/S}$ 及 $Y_{P/S}$ 值已从实验中获得，则式(67)中各物料的物质的量(mol)可通过物料衡算求得(假定A值为1)：

$$M=Y_{X/S}\frac{(12a+b+16c)}{(12\alpha+\beta+16\gamma+14\delta)}/(1-r) \tag{70}$$

$$N=Y_{P/S}\frac{(12a+b+16c)}{(12\alpha'+\beta'+16\gamma'+14\delta')} \tag{71}$$

$$B=\frac{M\gamma+N\gamma'+2P+Q-C}{2} \tag{72}$$

$$D=M\delta+N\delta' \tag{73}$$

$$P=a-M\alpha-N\delta' \tag{74}$$

$$Q=\frac{b-M\beta-N\beta'+3D}{2} \tag{75}$$

一些微生物细胞的元素组分及其比例可见表7。

表7 一些微生物细胞的经验分子式单元

微生物	经验分子式
大肠杆菌	$(CH_{1.77}O_{0.49}N_{0.24})_n$
产气克雷伯菌	$(CH_{1.75}O_{0.43}N_{0.22})_n$
产气气杆菌	$(CH_{1.83}O_{0.55}N_{0.25})_n$
假单胞菌	$(CH_{2.00}O_{0.52}N_{0.25})_n$
酿酒酵母	$(CH_{1.81}O_{0.5}N_{0.17})_n$
产朊假丝酵母	$(CH_{1.83}O_{0.54}N_{0.16})_n$
产黄青霉	$(CH_{1.92}O_{0.6}N_{0.16})_n$

根据表7及式(70)～(75)可求得青霉素发酵的菌体生长期的化学计量式如下：因 $Y_{X/S}=0.492$g/g 葡萄糖，$M=0.492[180/(25.92)(1-0.08)]=3.71$

$$C_6H_{12}O_6+0.59NH_3+2.46O_2\longrightarrow 3.71CH_{1.92}O_{0.61}N_{0.16}+2.29CO_2+4.07H_2O \tag{76}$$

青霉素形成的过程较复杂，已不能用式(70)～(75)进行化学平衡。经单独平衡后可得[35a]

$$2.14C_6H_{12}O_6+2NH_4^{+}+SO_4^{2-}+C_8H_8O_2(\text{苯乙酸})+3.34O_2\longrightarrow C_{16}H_{18}O_4N_2S(\text{青霉素})+4.84CO_2+11.84H_2O \tag{77}$$

6.2. 生物过程中的热力学

生物过程中的各种反应包括生物体或其细胞的生长、繁殖，生物体或细胞中的物质与环境的相互作用，归根结底是属于一定的化学和物理作用、与能量间的转化和平衡关系密切，因此也受热力学特别是化学热力学规律支配。

由于生物过程绝大多数是在等(常)温、等(常)压下进行的，因此系统对环境的膨胀功 $P\Delta V=0$，于是

$$\Delta E=\Delta H-P\Delta V=\Delta H \tag{78}$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=\Delta E-T\Delta S \tag{79}$$

$$\Delta E=\Delta G+T\Delta S \tag{80}$$

式中　ΔE ——内能变化；

ΔH ——焓变；

ΔS ——熵变；

ΔG ——自由能变化；

T ——热力学温度。

与一般化学反应相同，过程的 $\Delta G<0$，反应能自发进行；$\Delta G>0$，需从环境提供能量才能进行反应；$\Delta G=0$，说明反应已达平衡。

已有的研究表明，以预制的单体——粘肽、蛋白质、脂类、RNA 及 DNA 进行微生物培养中，每增殖 100 g 干细胞需要摄取 3.62 mol ATP（约含 1530 g ATP）所释放的能量，而生物过程中所耗用的 ATP 主要来源于碳源的分解代谢。1 mol 葡萄糖在无氧情况进行酵解，其产物是乳酸或乙醇，同时均能获得 2 mol ATP、1 mol 葡萄糖。若在有氧条件下进行三羧酸循环实行氧化磷酸化，则可获得 38 mol ATP。三个过程的具体反应分别为：

酵解反应的产物为乳酸时

$$C_6H_{12}O_6+2ADP+2Pi\longrightarrow 2C_3H_6O_3+2ATP+2H_2O$$

$$\Delta G^{\ominus}=-135.7kJ/mol \tag{81}$$

酵解反应的产物为乙醇时

$$C_6H_{12}O_6+2ADP+2Pi\longrightarrow 2C_2H_5OH+2CO_2+2ATP+2H_2O$$

$$\Delta G^{\ominus}=-175.4kJ/mol \tag{82}$$

在进行有氧呼吸时

$$C_6H_{12}O_6+6O_2+38ADP+38Pi\longrightarrow 6CO_2+44H_2O+38ATP$$

$$\Delta G^{\ominus}=-1709.5kJ/mol \tag{83}$$

但在理论上，3 个反应的 $\Delta G^{\ominus}$ 值分别为：

$$C_6H_{12}O_6\longrightarrow 2C_3H_6O_3$$

$$\Delta G^{\ominus}=-196.8kJ/mol \tag{84}$$

$$C_6H_{12}O_6\longrightarrow 2C_2H_5OH+2CO_2$$

$$\Delta G^{\ominus}=-236.6kJ/mol \tag{85}$$

$$C_6H_{12}O_6+6O_2\longrightarrow 6CO_2+6H_2O$$

$$\Delta G^{\ominus}=-2872.3kJ/mol \tag{86}$$

因为从 ADP 经氧化磷酸化形成 ATP 的过程是摄入能量的过程，其 $\Delta G^{\ominus}$ 值为 30.6kJ/mol，因此，上述 3 个分解代谢过程的化学功效率分别是：

对式（81），效率 $=2\times30.6/196.8\approx31\%$；

对式（82），效率 $=2\times30.6/236.6\approx26\%$；

对式（83），效率 $=38\times30.6/2872.3\approx40\%$。

ATP 是细胞代谢中最为重要的高能化合物，是细胞拥有的“能量通货”。

将单位 ATP 所能形成的干细胞收率表示为 Y_{ATP}，其单位为 g 干细胞/mol ATP，则

$$Y_{ATP}=Y_{S/X}/Y^{ATP} \tag{87}$$

式中　$Y_{S/X}$ ——获得 1g 干细胞所耗用的基质，mol；

Y^{ATP} ——耗用 1 mol 基质所能释放的 ATP，mol。

严格地讲，在细胞培养过程中，除了在细胞增殖时耗用 ATP 外，对维持已有细胞的其他代谢活动也需耗用一定量 ATP，于是

$$q_{ATP}=m_A+(1/Y_{ATP}^{max})\,\mu \tag{88}$$

式中　q_{ATP} ——比 ATP 耗用速率，mol ATP/（g 细胞·h）；

m_A ——ATP 维持常数，mol ATP/（g 细胞·h）；

Y_{ATP}^{max} ——最大生长（即纯用于生长）的 Y_{ATP} 值。

类似式（88），还可列出：

$$q_{O_2}=m_O+(1/Y_{GO})\,\mu \tag{89}$$

式中　q_{O_2} ——过程的比氧消耗率，mol O_2/（g 细胞·h）；

m_O ——细胞对氧的维持常数，mol O_2/（g 细胞·h）；

Y_{GO} ——氧被摄入细胞的收率系数，g 细胞/mol O_2。

$$m_O=m_A/Y_{A/O} \tag{90}$$

$$Y_{GO}=Y_{A/O}\cdot Y_{ATP}^{max}=Y_G/(A-BY_G) \tag{91}$$

式中　$Y_G=Y_{X/S}$ ——基质转化为细胞的收率系数，g 细胞/mol 基质；

A ——基质完全氧化时的需要量，mol O_2/mol 基质（以葡萄糖为例，$A=6$）；

B ——干细胞完全氧化时的需氧量，mol O_2/g 细胞（其值一般可取 0.042mol/g）。

在培养过程系统发出的热量为：

$$Q_H=q_{O_2}(-\Delta H_O^*) \tag{92}$$

式中　Q_H ——培养过程发热量，kJ/（g 细胞·h）；

$-\Delta H_O^*$ ——微生物呼吸过程的焓变，kJ/mol O_2（其值可取为 444 kJ/mol O_2）。

除了 Y_{ATP} 可作为能量对细胞的收率系数外，还可用多种能量形式的收率系数，如：

Y_{kJ} 或 Y_{kcal} 表示为单位 kJ 或 kcal 值能增长的细胞量，g 干细胞/kJ 或 kcal；

Y_{ave^-} 表示为每个有效电子能增长的细胞量，g 干细胞/ave^-。

7. 生物反应器[17,35~37a]

生物反应器是为游离或固定化的细胞或酶提供良好的反应环境，以满足细胞增殖和（或）基质底物转化的装置，通常称为发酵罐或酶反应器。用于污水生物处理的曝气池或厌气消化池也可作为生物反应器中的一类。生物反应器是生物过程中的关键设备，它的结构、操作方式和操作条件对生物技术产品的质量、转化率和能耗有着密切的关系。

7.1. 生物反应器的结构和操作原理

7.1.1. 发酵罐

除了固体发酵（指用含有少量非结合水的天然有机原料为培养基的发酵）和厌气发酵使用的发酵设备外，好气微生物发酵（包括好气培养）用的发酵罐一般有3种类型。

(1) 机械搅拌发酵罐 因其易于控制，操作弹性大，使用广泛，常称为通用发酵罐。它以高-径比为2～3和带有碟形顶和底的立式圆筒为主体，通常以不锈钢材料制成。在罐的顶部或底部向罐内伸入装有搅拌和通气装置。为了使罐内气-液-固三相能得到良好混合，常在一转轴上同时接上2～3个搅拌桨，以往所采用的大多是带圆盘的涡轮搅拌桨，见图13 (a)，因这种搅拌桨对气-液间分散和传质效果较好；近年来发现上述搅拌桨形成了剧烈的径向液流，使桨的上下部分彼此隔开，影响了整体的混合，并在桨叶周围产生很大的剪切力，易使细胞受到伤害，此外功率消耗过大，但在通气后搅拌功率又有较大幅度的下降。为此，近年来开发出不少新型搅拌桨，见图13 (b)，(c)，(d)，(e)，这些桨叶能形成一定程度的轴向液流，使整体混合和对细胞的伤害均有所改善，搅拌功率消耗有了降低，在通气时的功率又不致大幅度下降，更重要的是在同样功率输入时，气-液间氧传递速率高于涡轮搅拌桨。有人认为[37b]保留最下层的涡轮桨，而把上层的改为新型桨，效果会更好些，见图13 (f)。通气装置一般可为开口往下的单孔管，只有大型发酵罐中才考虑用多孔的盘管或分叉管，目前有大至约600m³的机械搅拌发酵罐。

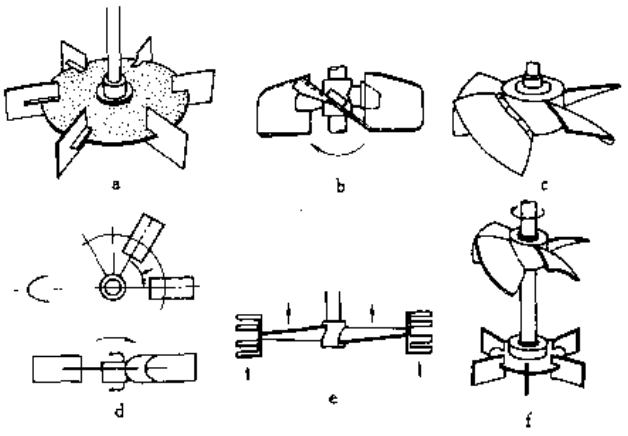


图13 各种用于发酵罐中的搅拌桨

a. 六平叶涡轮；b. Lightnin A315；c. Prochem Maxflow T；d. Intermig；e，f. 复合桨

(2) 气升式发酵罐 这是一种在鼓泡罐基础上发展起来的利用空气作为动力的发酵罐，一般又分为内循环式和外循环式两种（见图14）。高-径比一般较大，可达4～10。其结构是具有相互连通的两个区域，凡有空气喷入的区域称升液区，而液体循环回流的区域称降液区，有时两者可以对换，只需将进气位置加以变更。其优点是无机械运动部分而有利于纯种发酵，造价和运转维护费用均较低，机械剪切小，无噪声；主要缺点是操作弹性小，不太运用于高粘度发酵液和耗用大空气量的情况，因为要产生1m³/min的压缩空气，压气机配备的电机功率为3.5～5kW（4.7～6.7HP）。目前最大的气升式发酵罐是英国所建立的，容积为2300m³（高60m，直径7m），用来以甲醇生产饲料单细胞蛋白。另有报道[37c]是用冷却蛇管代替拉力筒（也称循环管）的20m³气升罐，可用来进行粘度达0.9Pa·s（900cP）发酵液的发酵，并获得良好效果。该作者认为在拉力筒内外存在着一定的径向混合，在一定场合下是必要的。

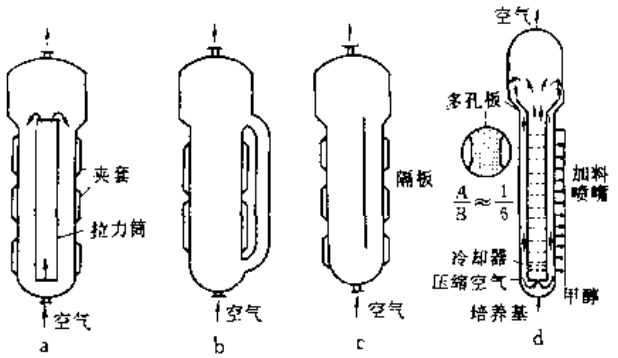


图14 气升式发酵罐

a. 内循环式；b. 外循环式；c. 隔板式；d. ICI生产饲料单细胞蛋白用大型气升罐，升液区中有多孔板，降液区为双半月形

(3) 喷射自吸式发酵罐 这是利用泵为动力并通过液体喷嘴的作用将外界空气（经过滤）吸入罐内的装置（见图15）。它的优点是不需通入压缩空气，但关键在于泵的密封可靠性，否则很容易导致杂菌污染；同时因泵的高速旋转产生的严重的局部剪切很容易对细胞造成伤害，故不适用培养带有菌丝体的微生物，一般用来培养酵母。

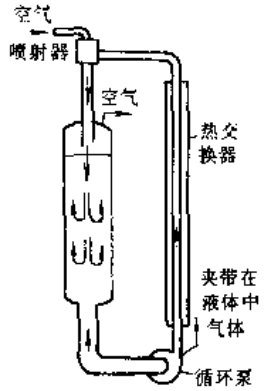


图 15　喷射自吸式发酵罐

7.1.2.　酶反应器

酶反应器可有游离酶反应器和固定化酶（一类将酶与惰性固体载体靠物理或化学方法相结合可较长期反复使用的酶催化剂）反应器两大类。

游离酶反应器一般采用釜式反应器，同时又可分为酶不可截留和可截留两种。前者指酶在一次使用后即被遗弃，后者则藉超滤膜将酶截留在反应器内反复使用（见图 16）。

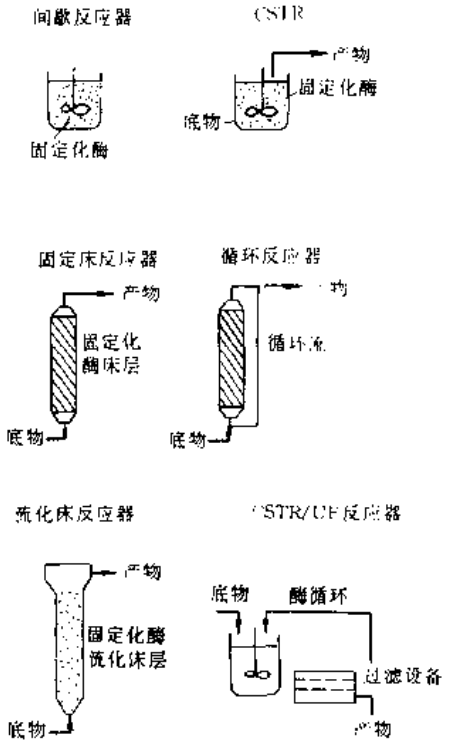


图 16　酶反应器示意图

固定化酶反应器是将颗粒状、纤维状或膜片状的固定化酶置于固定（填料）床、流化床、螺板式或旋筐式反应器（图 16）中，以进行连续反应为主。

7.1.3.　动植物细胞培养用反应器

在 4.1. 节中述及动植物细胞具有体积较大、无细胞壁、对机械剪切敏感、营养要求高、倍增时间长、对某些动物细胞还有附壁培养要求等特点，因此比微生物发酵罐不论在结构、材料和操作上均有更高的要求。

（1）机械搅拌细胞反应器　这种反应器的搅拌装置较为温和，转速也低，在培养动物细胞时，空气最好不是以鼓泡方式导入，而是通过非常致密的金属或合成纤维丝网或聚丙烯微孔塑料管扩散到培养基中。由于动物细胞十分娇弱，以致不宜在培养基 pH 过高时用酸进行调节，而是向培养基中导入 CO_2 进行中和。为此在动物细胞培养用反应器系统，常具有回路进气——除空气和 CO_2 外，还有纯氧和纯氮，以便在培养基溶氧过低或过高时使用。灌注装置是为了排出废培养基和注入新培养基之用，它实际上是一种截留细胞或长在微载体颗粒上的细胞的装置，可以用抽滤或倾析原理进行设计。机械搅拌动物细胞反应器的示意图可见图 17。

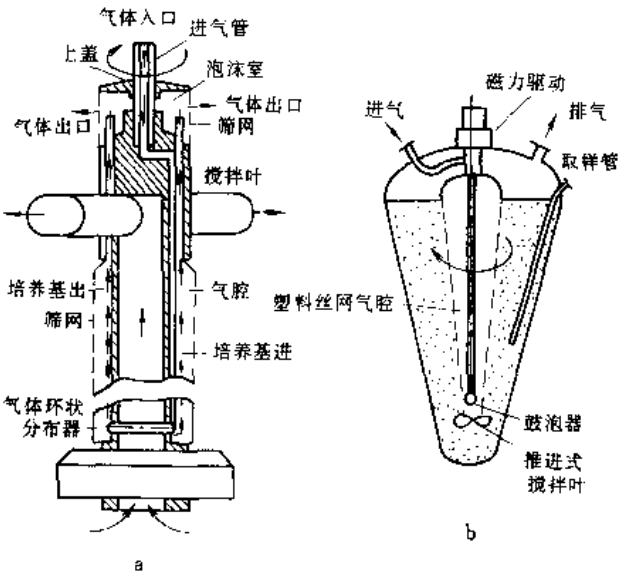


图 17　机械搅拌动物细胞反应器示意图
a. Celligen 式；b. Connaught 式

（2）气升式细胞反应器　在原理和结构上与气升式微生物反应器无甚区别，但通气量及气泡直径不宜过大。一般来说，气升罐只适宜于植物细胞、杂交瘤细胞以及包裹在微囊或包埋在海藻酸钙中的动物细胞的培养，但也有用于附着于微载体的动物细胞培养的报道。最近有人报道[38a]，在隔板式气升反应器的降液区一侧充以纤维性载体以截留动物细胞，而升液区一侧因无细胞通过仅起充氧作用，故可采用较剧烈的通气条件，当然这种结构方式也适用于植物细胞。

(3) 中空纤维细胞反应器 这是由微孔中空纤维管束为主体制成的反应器。细胞一般长在中空纤维管外，管内则由事先充氧的培养基通过，并可再度充氧后循环通过。这种流动易导致培养基进入的一端细胞长得较好而出口一端较差的现象，为此出现了一种错流的装置（图18）。这种反应器适用于杂交瘤细胞的培养，因为可在一个相当长的时间内连续收集其所分泌的单克隆抗体。

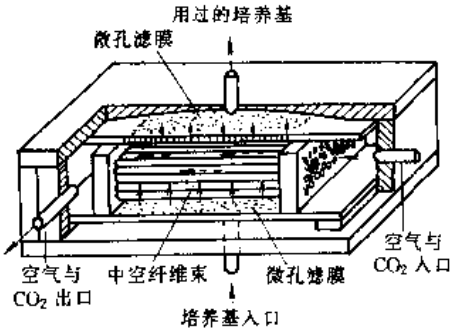


图18 错流中空纤维细胞培养器

7.2. 生物反应器的计算

7.2.1. 搅拌功率计算

在搅拌罐的液体高度 H_L 与罐径 D_t 之比为1，搅拌桨径 D_i 与 D_t 之比为1∶3，搅拌桨离罐底距离 S 为 D_i，且具有4块宽度 W 为 $D_t/10$ 的挡板，并当 $Re=ND_i^2\rho/\mu>10^4$，即湍流时

$$P=KN^3D_i^5\rho \tag{93}$$

式中 P——搅拌功率，$kg\cdot m^2/s^3$，或 Nm/s，或 W；

N——搅拌转速，r/s；

D_i——搅拌桨直径，m；

ρ——被搅拌液体的密度，kg/m^3；

K——与搅拌桨型式和结构有关的系数，当在湍流操作时 K 为常数，如为常用的六平叶涡轮搅拌桨时 $K=6.3$，如为四翼叶轴流桨时 $K\approx1.0$。

由于发酵罐在大多情况下 $H_L/D_t\neq1$，$D_i/D_t\neq1/3$，也即 $H_L/D_i\neq3$，$D_t/D_i\neq3$，此时，对特殊几何形状搅拌罐的搅拌功率 P_c 可用式（94）计算：

$$P_c=\frac{1}{3}\sqrt{(H_L/D_i)(D_t/D_i)}\cdot P \tag{94}$$

式中 P——从式（93）算出的值。

如在同一搅拌轴上装有多个搅拌桨时，总搅拌功率 P_m 可由式（95）求得：

$$P_m=P_c(0.4+0.6m) \tag{95}$$

式中 m——搅拌桨个数。

当发酵罐处于边搅拌边通气时，搅拌功率的输入 P_g 因被搅拌流体的密度等因素的减小而出现下降趋势，通常可比不通气时下降30%～50%，但到一定下降比例后，并不因通气量的增加而继续减小其 P_g 值。式(96)的经验式[38b]可供 P_g 的计算：

$$P_g=C\left(\frac{P^2ND_i^3}{Q_g^{0.56}}\right)^{0.45} \tag{96}$$

式中 P_g 及 P 均以 kW 表示；N，D_i 分别以 r/min，m 表示；Q_g 为通气量，以 m^3（工作情况）/min 表示；C 为经验常数，在采用六平叶涡轮搅拌桨时为0.101～0.157，其他型式搅拌桨的 C 值最好通过实验测定。

若发酵液系非牛顿型流体（除完全游离的丝菌和酵母的发酵液呈牛顿型流体特性外，其他由放线菌、真菌、假丝酵母组成的发酵液基本上都属非牛顿流体，且以拟塑性流体为多）。拟塑性流体的剪应力 τ 与剪切率 $\dot{\gamma}$ 之比不成正比，而是 $\tau=K\dot{\gamma}^n$，且 $n<1$，因此其表观粘度 $\mu_{app}=\tau/\dot{\gamma}$，随 $\dot{\gamma}$ 的增大而减小；$\dot{\gamma}$ 随搅拌桨转速而改变，其关系为 $\dot{\gamma}=11.5N$。在发酵液呈非牛顿型流体特性时，仍可运用式（93）～（96）计算，但以 μ_{app} 代 μ；同时，流体的 Re（$ND_i^2\rho/\mu_{app}$）值在超过500时，即可认为达到湍流。

常用搅拌发酵罐的功率输入为1～3kW/m^3。

在采用空气为动力的气升式发酵罐中，功率的输入主要由压缩空气在发酵罐内所作的绝热膨胀功供给

$$P_G=QP_h\ln[1+(\rho_Dgh_D)/P_h] \tag{97}$$

式中 P_G——气体所作膨胀功，W；

Q——通气量，m^3/s；

P_h——罐顶气压，Pa；

ρ_D——分散相密度，kg/m^3；

h_D——罐内分散相高度，m。

也可用式（98）计算单位液体体积所摄取的功率值[39]。

$$P_G/V_L=9.7\times10^{-3}v_s^{0.75} \tag{98}$$

式中 P_G/V_L——发酵罐内单体液体体积所吸收的功率，kW/m^3；

v_s——升液区气体流速，m/h。

7.2.2. 传热装置计算

为了除去发酵过程产生的热量（主要是反应和机械搅拌产生的热量）以维持发酵罐内的最适温度，应在发酵罐中附有夹套或蛇管装置。在不用低温水作为冷却介质时，5m³ 以下的发酵罐可采用夹套冷却，5m³ 以上的罐则采用盘式或立式蛇管冷却，以增加冷却面积。在计算时，发酵热一般为 12000～20000kJ/（m³ 发酵液·h），夹套的传热系数一般为 400～1000kJ/（m²·h·K）[110～280W/（m²·K）]，蛇管的传热系数一般为 1200～1800kJ/（m²·h·K）[330～500W/（m²·K）]。

7.2.3. 通气装置计算

在好气发酵特别是采用气升式或喷射式发酵罐中，通气装置是不可缺少的。

在搅拌式发酵罐中，空气的破碎主要是靠搅拌桨的切割作用，通气装置的型式无甚影响，因此除了在 50m³ 以上的发酵罐中可用带小孔的环管或放射分布器外，一般用单孔开口管即可。应该注意，单孔分布管或多孔分布器的开口均应面向罐底，这是为了避免培养液中固体颗粒堵塞孔口，引起灭菌不足而导致发酵污染；向下通气还有利于沉积于罐底固体物料的上扬。

在气升式发酵罐中，空气不但是为了好气发酵的需要，同时也是气液混合和液体主流循环的动力。为此尽可能采用多个喷嘴均匀地分布在升液区的底部，喷口向上。

在搅拌或气升发酵罐中，对拟塑性流体而言，气泡的平均直径为[40]：

$$d_B=0.12[\sigma^{0.6}/(P_g/V_L)^{0.4}\rho_L^{0.2}]\varepsilon^{0.65}(\mu_G/\mu_L)^{0.25} \tag{99}$$

式中　d_B——气泡直径，m；

σ——液体表面张力，N/m；

ρ_L——液体密度，kg/m³；

P_g/V_L——通气下单位液体所输入的搅拌功率，kW/m³；

ε——气含率，见式（101）；

μ_G，μ_L——分别为气体和液体的粘度，Pa·s。

搅拌罐中因通气使气体在液体中形成分散相，并使液面上升，此上升高度与原液体高度之比称为气体的截留率 H_0[41]，%。

$$H_0=1.57(P_g/V_L)^{0.4}v_s^{0.5}-3.85 \tag{100}$$

式中　v_s——空气在罐的表观线速度，即单位罐截面的空气体积流量，m/h。

气体在气-液混合物中的气含率 ε 则为：

$$\varepsilon=H_0/(1+H_0) \tag{101}$$

在内循环气升罐中，气泡平均直径 d_B 可用式（102）[42]求得：

$$d_B=0.142[\sigma^{0.6}/(P_G/V_{Lr})^{0.4}\rho_L^{0.2}](\mu_{app}/\mu_G)^{0.1} \tag{102}$$

式中　V_{Lr}——升液区中液体体积，m³。

其他与式（99）相同。

在外循环气升罐中升液区的气含率 ε_r 及液流速度 U_{Lr}，可用下两式[43]求得：

$$\varepsilon_r=0.02U_{Gr}^{0.65}(1+A_d/A_r)^{-1.052}\mu_{app}^{0.104} \tag{103a}$$

$$U_{Lr}=0.052U_{Gr}^{0.322}(A_d/A_r)^{0.794}\mu_{app}^{-0.395} \tag{103b}$$

此处 U_{Lr} 及 U_{Gr} 均以 m/s 表示；μ_{app} 以 Pa·s 表示。

7.2.4. 氧传递性能计算

在 4.2. 节中已述及生物反应器中的氧传递速率 OTR 应满足生物过程中细胞的耗氧率 OUR，前者是由生物反应器的结构变量和操作变量决定的，后者则是由过程中的细胞性质和过程需要决定的。在反应器的结构变量确定后，搅拌罐中的操作变量主要是搅拌转速和通气量及其进出口压力，而在气升罐主要是通气量及其进出口压力。因此如何提高生物反应器的氧体积传递系数 K_La 是一个重要问题，见式（25）。

最早研究搅拌釜中的操作变量与 K_La 之间的关系的是库珀（Cooper）等[44]，他们应用的是亚硫酸盐氧化法。这种方法是利用 Na_2SO_3 溶液（开始浓度约为 0.5mol/L，再加上 0.003mol/L 的硫酸铜作为催化剂）能快速还原溶解于溶液中的氧，其反应速率与 Na_2SO_3 的浓度基本无关，即为零级反应。再用碘量法定时测定试验溶液中剩余的 Na_2SO_3 量（定时将试样加入含有过量的碘液中，再用标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定多余的碘），根据化学反应的当量关系，可以从一定时间间隔中滴定所需 $Na_2S_2O_3$ 增加量，算出系统中溶解氧被还原的量，即 1mol $Na_2S_2O_3$⇔1/4mol O_2，进而可求出被测气-液接触系统的氧传递速率 N_A，mmol O_2/（L·h）和氧体积传递系数 K_La，1/h，即：

$$N_A=K_La(C^*-C_L)=K_LaC^* \tag{104}$$

式（104）与式（25）十分相似，所不同的是式（25）中的 OTR 是指实验发酵过程中的氧传递速率，而式（104）中的 N_A 为空气-Na_2SO_3 溶液系统中的氧传递速率。即使在同一设备和相同的操作条件，所测得的 N_A 值和 OTR 值是不同的，因而两种情况下求出的 K_La 也

是不同的。另因在 Na_2SO_3 溶液中，$C_L=0$，也反映了式(104)不同于式(25)。但亚硫酸盐氧化法还是一种重要的研究生物反应器氧传递性能的重要手段，特别是在冷态情况下，比较不同型式生物反应器的结构变量和操作变量对氧传递的影响。

库珀等最早发表的在实验装置中有关的关联式为：

$$K_La \propto (P_g/V_L)^{0.95} v_s^{0.67} \tag{105}$$

式中 P_g/V_L ——可以 kW/m^3 表示；

v_s ——空气表观线速度，m/h。

其后，人们发现随着搅拌釜的增大，式(105)中右侧的两个指数均有所下降，特别是 P_g/V_L 的指数下降更明显。于是，不少新的关联式相继提出，其中有些具有一定通用性或参考价值，如：

$$K_La \propto (P_g/V_L)^{0.4} v_s^{0.5} N^{0.5}\text{[41]} \tag{106}$$

式中 N ——搅拌桨转速，r/min。

$$K_La=(4.45+6.23m)(P_g/V_L)^{0.77} v_s^{0.67}\text{[45]} \tag{107}$$

式中 m 为搅拌釜中搅拌桨的个数，K_La 以 h^{-1} 表示，P_g/V_L 以 kW/m^3 表示，v_s 以 m/h 表示。

式(107)是用亚硫酸盐氧化法在100～42000L搅拌罐中进行的，采用的是弯叶式涡轮搅拌桨。

式(108)[46]是以假单孢菌生产2-酮基古龙酸（维生素C前体）的3.4m^3发酵罐中获得的。该种发酵液呈牛顿型流体特性，而式(109)[47]则为以内霉菌生产淀粉酶的发酵罐（最大罐体积为50m^3）中在发酵液的表观粘度达到最大值时获得的，该种发酵液的流变学特性为非牛顿型流体中的拟塑性流体。此两式中操作变量及 K_La 单位均与式(107)同，N 的单位是r/min。

$$K_La=0.071N^{1.1} v_s^{0.47} \tag{108}$$

$$K_La=15.3\ (P_g/V_L)^{0.33} v_s^{0.56} \tag{109}$$

应该指出，在实际发酵情况下测得的 K_La 值要比 Na_2SO_3 氧化法测得的要小得多，特别是在发酵液呈非牛顿型流体情况下。其差异不但因前者是缓慢复杂的生物催化反应，后者是快速的化学催化反应，且两者在反应介质的理化性质上差别很大。

下面介绍两个求解 K_La 的无因次准数关联式[48,49]：

$$\frac{K_La}{N}=0.0786\left(\frac{D_i^2N\rho_L}{\mu_{app}}\right)^{0.41}\left(\frac{\rho_LN^2D_i^3}{\sigma}\right)^{0.13}\left(\frac{ND_i}{v_s}\right)^{0.69} \tag{110}$$

$$\frac{K_La D_i^2}{D_L}=0.0046\left(\frac{D_i^2N\rho_L}{\mu_{app}}\right)^{1.55}\left(\frac{N^2D_i}{g}\right)^{0.127}\left(\frac{\mu_{app}}{\rho_LD_L}\right)^{0.5}\cdot\left(\frac{\mu_{app}v_s}{\sigma}\right)^{0.37}\left(\frac{ND_i}{v_s}\right)^{0.169} n^{2.5}\left[\frac{\rho_L(1-n)}{C_s}\right]^{0.160}\cdot\left(\frac{\mu_{app}}{\mu_L}\right)^{1.64n-0.222} \tag{111}$$

上两式中，有关变量的单位为：N—r/s；v_s—m/s；σ—kg/s^2；D-m^2/h；K_La 在式(110)为 s^{-1}，式(111)为 h^{-1}；n 为流变特性指数；C_s 为固体含量，kg/m^3；μ_L 为发酵液除去固体后的粘度。

有关内循环气升罐的 K_La 关联式[51]可参考如下：

$$\frac{K_La D_T}{D_L}=6.82\times10^4\left(\frac{U_{Gr}}{(gD_T)^{0.5}}\right)^{0.9}\left(\frac{D_s}{4D_T}\right)^{-3.4}\left(\frac{gD_T^3\rho_L^2}{\mu^2}\right)^{0.13}\cdot\left(\frac{C_b}{D_{dr}}\right)^{-0.07}\left(\frac{C_t}{D_{dr}}\right)^{-0.18}[1+(A_d/A_r)]^{-1} \tag{112}$$

式中 D_T——罐径；

D_s——气液分离段直径；

D_{dr}——循环筒直径；

C_b及C_t——分别为循环筒离罐底与液面距离。

外循环气升罐可用[51]：

$$K_La=\frac{(1.33+0.39C_s)(v_s)^{0.837}}{1+(A_d/A_r)} \tag{113}$$

式中 K_La 为 h^{-1}；v_s 为 m/h；C_s 为液相中固体，%。

下式[52]则可兼用内循环（环隙通气）或外循环气升罐：

$$K_La=497.4(\rho_g/V_L)^{0.8}/[1+(A_d/A_r)]^{1.2} \tag{114}$$

7.3. 生物反应器的放大

虽然人们很希望根据现有对生物过程和生物反应器的知识，通过理论计算直接进行生物反应器设计，并提出能满足设计要求的确切优化工艺条件和操作参数，但因生物过程的复杂性和对环境的高度敏感性，至今还难以实现。为减少因生物反应器设计不当而引起的经济损失，过渡的方法是先设计一个中试反应器，对所开发过程适用的反应器结构变量和操作变量进行探索和研究，或从现有小型生产的反应器中搜集关键数据，然后通过放大技术将中试或现有反应器中的数据转化到大型生产反应器中去，由于有些操作量是随设备的尺度变化的，例如搅拌器的转速、空气线速度等，而这些操作量正好是生物反应器中的最为重要的操作量。

7.3.1. 放大原则和要求

生物反应器的放大技术是指将实验室研究中的优化

培养/发酵结果转移到工业规模的生物反应器中加以重演的技术，因此这一技术实际上也兼有生物反应过程放大的涵义。

有人把环境对生物反应过程的影响写成如下的表达式：

细胞的基因属性＋环境＝细胞的表性

因此，要使放大后反应器能与实验室反应器实现等效，即保持细胞表性的一致性，就要求在不同规模的反应器中保持有相同的环境，或至少具有等效的环境影响。

也有人把生物反应器中的每一个细胞都看作一个微反应器，因为它们都可独立地进行各种有关生命活动；欲使整个反应器处于最优条件下操作，必须要使反应器中每个细胞都处于最优环境之中，不然就达不到整体的优化。但要做到这一点是十分困难的，因为要在一定的空间中使所有细胞周围的物料浓度和流体运动状态都完全相同是不切实际的；然而要掌握小容器和大容器间物料和流速不均匀度的差别和使两者达到相同反应度的条件是可以通过努力做到的。生物反应器的放大实际上就是要在尺度大小不一的反应器中获得等效性上找出规律。

7.3.2. 放大方法

有关生物反应器放大的方法很多，如综合或半综合机理法、因次分析法、系统分析法、实用准则法、时间常数法和尝试误差法等。目前看来，综合或半综合机理法是希望通过生物过程中有关生物、化学和物理现象进行详尽或重点的综合机理研究后，再通过质量、动量和热量平衡的微分方程求不同尺度下的解的方法，是难以在短期中获得应用的；因次分析法获得为数众多的无因次数群，很难在放大前后保持这些数群的数值全部一致，因此现已很少被应用；尝试误差法过分化时化线，且较少有普遍意义；实用准则法是最为常用的；系统分析法是通过对系统的考察和分析后，找出与关键现象的速率限制步骤或参数，再进行有关物料或能量衡算，实际上与实用准则法是很相似的；时间常数法是近几年才提出的，有其可取之处。

总之，目前还没有能适用多种不同场合下的放大方法，也有人认为不可能有一种“放诸四海皆准”的放大方法。有些情况下，反应器放大中的失误，一定程度上可以用操作变量的改变和过程自动化来弥补[53]。

下面将以实用准则法和时间常数法为主对生物反应器中一些重要操作变量的放大进行介绍。

7.3.3. 一些重要操作变量的放大

(1) 空气流量　通气量一般有两种表示方法：一种是单位液体体积中通入标准状况的空气体积流量 VVM，$m^3/(m^3$ 液体 · min)；另一种是单位罐截面中通过的空气体积流量，也即表观线速度 v_s，m/h。两者间的关系为：

$$v_s=\frac{0.28(VVM)V(273+t)}{pD_T^2} \tag{115}$$

式中　t ——空气温度，℃；

p ——空气平均压力，即罐压＋1/2 液柱压，atm (1atm≈0.1MPa，下同)；

D_T ——罐径，m。

早期空气流量的放大用维持放大前后的 VVM 或 v_s 不变进行。后来发现两者均有其缺点：若用前者放大，空气流量按罐的体积放大倍数增大，实际空气用量显得较多；而用后者放大，空气流量是按罐体积的 2/3 次方的倍数增大，再考虑到中试罐中每单位液体所占有的平均表面通气(即通过罐顶空间的空气向顶部液体的扩散)面积大于放大后的生产罐，因此实际用气量又稍嫌不足。为此，合叶[54]建议采用下列折中的方式放大。

$$(v_s)_2/(v_s)_1=[(D_T)_2/(D_T)_1]^{1/3} \tag{116}$$

式中下标 2 代表生产罐，1 代表中试罐。

(2) 搅拌桨转速　在确定放大后的搅拌转速以前，应先确定搅拌桨的直径。除了有特殊要求外，一般情况下，先考虑生产罐与中试罐是几何相似的，即两者的高径比(H/D_T)以及罐径与桨径比(D_T/D_i)都是相同的，于是：

$$(D_i)_2/(D_i)_1=(V_2/V_1)^{1/3} \tag{117}$$

在化工放大时，常用的放大准则是维持放大前后的单位液体体积所摄取的搅拌功率相同，即 $P/V=$常数。由于 $P\propto N^3D_i^5$，$V\propto H_LD_T^2\propto D_T^3\propto D_i^3$，因而 $P/V\propto N^3D_i^2$，或

$$N_2/N_1=[(D_i)_1/(D_i)_2]^{2/3} \tag{118}$$

在生物反应器中，因一般是通入空气的，故应以 $P_g/V=$常数更为合理。P_g 与 P 的关系可由式 (96) 求得，如以 $P\propto N^3D_i^5$，$Q\propto D_i^2v_s$ 代入式 (96) 可得[55]：

$$N_2/N_1=[(D_i)_1/(D_i)_2]^{0.752}[(v_s)_2/(v_s)_1]^{0.08} \tag{119}$$

另较常见的有用维持放大前后的 K_La 值相同，即以 $K_La=$常数为放大准则。这时应利用由操作变量与 K_La 之间的关联式。

此外，也有利用放大前后剪切应力(搅拌桨叶端速

度）或混合时间相同，即以 ND_i=常数或 $D_i^{1/4}/N$=常数为放大准则，但用前一准则放大时，放大后的搅拌桨速往往过小，也即搅拌功率过小；用后一准则放大时，正好是另一极端，即搅拌桨速和搅拌功率均过大。

近年来提出的时间常数概念[56]是指某一变量与此变量随时间的变化率的比值。例如：溶解氧 C_L/摄氧率 OUR＝氧消耗时间常数 t_{OC}；1/体积氧传递系数 K_La＝氧传递时间常数 t_{OT}；1/比生长速率 μ＝细胞生长时间常数 t_G。其中以氧消耗时间常数 t_{OC} 在反应器放大中的用处最大。在用 t_{OC} 概念作放大时有下列假定：假定在反应器中的气液传递仅发生在搅拌桨的有效区内，经过此有效区的液体单元均被氧所饱和，其浓度为 C^*；从有效区出来的各液体单元是相互分割的，并各自有其不同运动轨迹，最后都返回至搅拌桨有效区，其平均返归周期。即循环时间 t_c；各从有效区出来的液体单元的溶解氧因被单元中所含细胞摄取，浓度不断下降，其随时间的下降率即为 OUR。将 C^* 除以 OUR，其商即为此反应器的临界（最大）溶氧消耗时间常数 t_{cro}。若此反应器的平均液体循环时间 t_c 大于 t_{cro}，则可能有较多部分的液体单元在未返回搅拌桨有效区前其中的溶解氧已全部耗尽。搅拌釜中液体循环时间 t_c 约为液体混合时间 t_m 的 1/4，而大型罐的混合时间又比小型罐的大，为此在放大过程中应充分注意使大罐有较大的 t_{cro} 值或在大罐中装有更多的搅拌桨以降低 t_c 值。

在放大过程中，有时也可不拘泥于放大前后结构上的几何相似。例如，在搅拌功率基本不变的情况下，欲使反应器中整体翻动情况好，就可以适当加大搅拌桨的直径而适当降低搅拌转速；相反，欲使反应器中剪切应力适当加大时，就可以适当加大搅拌转速而适当降低搅拌桨直径。这是因为 $P \propto N^3D_i^5$，$Q \propto ND_i^3$，$H \propto N^2D_i^2$（Q 为流体翻动量，H 为流体剪切应力）。

7.3.4. 反应器缩小的概念

反应器的缩小（scale-down）是一种研究方法或实验手段，是为反应器的放大（scale-up）服务的，更具体地说，是为现有中小型生产反应器的扩大设计或现有大型反应器寻找优化工艺条件或操作规律服务的。它是在对大型反应器进行领域分析，并发现影响代谢或产物形成的关键领域后进而在小型的试验或生产用的反应器中进行多层次的模拟试验并寻找优化规律，最后用来指导大型反应器的设计或操作。

8. 生物过程的检测和控制[16,17,57~60]

生物过程的检测和控制是实现过程自动化的一个必要条件，也是实现过程高产优质、降低生产成本和保障生产安全的重要措施。生物过程比较复杂，要求严格，影响过程正常运转的因素众多，因此在生产中应尽可能采用有关检测及显示手段指示或记录有关反应参数的变化，并通过调节和控制手段对生产中关键参数进行控制，使过程能按预定或优化条件下进行。

8.1. 生物过程的检测

大多数生物过程的主要生产工序要求在纯种或无菌条件下进行，这给参数的检测带来很大的困难：要求直接插入反应器的探头能耐受蒸汽（121℃）的灭菌，并能在高湿度下工作；有些气相成分和浓度可利用气体分析仪测定来自反应器的尾气；有的液相组分的浓度可通过连续或定期的灭菌采样，在反应器外进行在线或离线检测。在反应器外进行在线检测时常利用流动注射分析装置（flow injection analysis —— FIA system），这样就可以在反应器外的非无菌情况下使用不能进行灭菌的生物传感器。所谓生物传感器是指一类含有酶、抗体、细胞器以至活细胞等生物活性质，与一种基本化学传感器（通常是 pH 电极或溶氧电极）组成的，用来测定溶液中酶的底物或抗原等浓度的传感器。这类传感器不能进行灭菌。在传感器中含有游离或固定化酶时也可称为酶电极。

图 19 为连续注射分析系统的示意图。

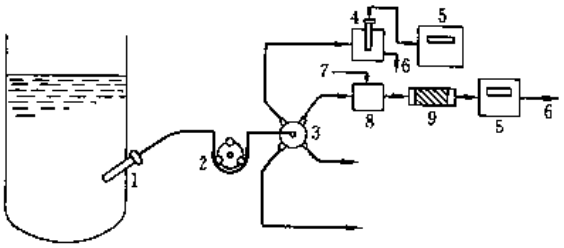


图 19 连续注射分析系统示意图

1—微孔取样器；2—蠕动泵；3—旋转分配器；4—电极池；5—检测器；6—废弃液；7—缓冲液；8—混合器；9—酸酶反应器

8.1.1. 物理参数的检测

（1）温度 常用的是电阻温度计和半导体温度计，前者可与串级调节装置偶合。

（2）压力 一般应用金属隔膜式压力计，以减少污染。发酵罐内的压力可用背压调节阀进行调节。

（3）搅拌轴功率 小型罐可用应变扭力功率计，并可把应变元件装在转轴的罐内部分以测得真实轴功率。大型罐用电功率（瓦特）计测定。

（4）搅拌转速 通常通过测速发电机测量，输出信号用毫伏计事先标定。

（5）泡沫 一般用电导或电容式线路和包橡皮的裸头金属探头连接，在泡沫上升时加入消沫剂或启动消沫桨。

(6) 气体流量　可用电容或电阻式转子流量计或热质量流量计。

(7) 液体流量　在生产中以用电磁流量计或隔膜计量泵为好，也可用带电子秤的计量罐进行计量；在实验室中可用蠕动泵或带有刻度的计量筒计量。

(8) 液面高度　可用电容、电导或超声探头，也可用电子秤或用连接罐顶与罐底的差压计求得液体总量。

(9) 培养液浊度　在培养液色泽不深且培养的是不结团的游离细菌时，可从浊度估计细胞浓度。此时可用插入式或移出式比色池以光电比色计检测，但连续使用时比色池易被培养液污染。改进的方法是用光导纤维把光源引入罐内并通过置于罐内的反光板，反射的光强度因受发酵液透光度的影响而变化，可通过光电池测出。

(10) 培养液粘度　取样时可用旋转粘度计测定，但至今无一成熟的在线检测手段。可供考虑的在线手段是用以固定频率的带小圆盘的振动子置于罐内，而从其振幅改变的程度上估计周围培养液的粘度变化。

8.1.2. 化学参数的检测

(1) pH 值　采用可耐灭菌的复合玻璃电极，即将玻璃电极和银-氯化银电极合于一体直接插入罐内。

(2) 溶解氧　可采用原电池式或极谱式隔膜氧电极直接在线检测。应注意所测数据实际是氧分压而不是氧浓度。氧浓度不但受溶液组分影响，也随温度变化，故氧电极的读数常以%饱和度表示。

(3) NADH　可利用荧光探头测定罐内细胞中 NADH (还原型辅酶 I) 含量，从而估计细胞浓度。此种探头价格高昂，性能不太可靠。

(4) NH_3，NH_4^+，NO_3^-，K^+，Cl^- 等离子　可利用离子选择性电极在 FIA 系统中测定。

(5) 葡萄糖、谷氨酸、氨、醋酸、甲酸盐、乙醇、青霉素、头孢霉素等　可利用酶电极和 FIA 系统在罐外在线检测。

(6) 排气中的 O_2 和 CO_2　两者分别可用顺磁氧分析仪和不分光红外 CO_2 分析仪连续检定，而质谱仪可同时对 O_2 和 CO_2 进行分析，且十分正确，当然这种仪器价格很高。

(7) 葡萄糖、青霉素等有机物质　可利用生物传感器和 FIA 系统进行测定。

8.1.3. 一些常用二次参数的计算

在生物过程中有一些关键的二次(综合)参数对过程的评价和控制很为重要。在使用计算机对过程进行控制时，这些二次参数不但能随基本参数的检测结果的输入及时算出和输入外，还能按此作为过程控制的依据。

(1) 细胞培养液的摄氧率 OUR　它可以通过空气(标准状态)进入反应器的流量 F，m^3/min 和排气中 O_2 和 CO_2 含量 $O_{2,ex}$ 及 $CO_{2,ex}$，%算出。

若不计空气中 CO_2 的含量，则空气中的 O_2 占 21%，N_2 占 79%；排气中的 $N_{2,ex}$ 占 $1-(O_{2,ex}+CO_{2,ex})$%。这样，排出反应器的空气流量 F_{ex} 为：

$$F_{ex}=(F/0.79)[1-(O_{2,ex}+CO_{2,ex})]$$

$$OUR=\frac{(0.21F-F_{ex}\cdot O_{2,ex})\cdot 60\cdot 1000}{22.4\cdot V_L}$$

$$=2678.6(0.21F-F_{ex}\cdot O_{2,ex})/V_L$$

$$mmol\ O_2/(L\cdot h) \qquad (120)$$

式中　V_L——反应器中发酵液体积，m^3。

(2) 反应器中氧体积传递系数 K_La　在发酵达到动态平衡时，进出反应器的氧差应等于细胞耗用的氧，即 OTR=OUR；根据式 (25) 可得

$$K_La=OUR/C^*-C_L \qquad (121)$$

由于发酵液中饱和氧浓度约为同温度下纯水的 80%，同时根据亨利定律：$C_L=(1/H)\,p_{O2}$。此处 C_L 为溶解氧浓度，mmol/L；p_{O2} 为氧的分压，atm；H 为亨利常数，atm/(L·mmol)，在空气压力为 1atm 时，其值在 25℃时为 0.166，30℃时为 0.180，35℃时为 0.192。于是

$$K_La=\frac{OUR}{0.8P_L(1-C_L\%)},h^{-1} \qquad (122)$$

式中　P_L——反应器中氧电极处压力（绝对），atm（此值为液面上压力与电极上方液柱压力之和）；

C_L%——氧电极指示的%氧饱和度。

(3) 细胞的浓度 X 及其比生长速率 μ　若发酵过程的基质消耗动力学已清楚，则可根据式 (48) 算出 X 值，并可根据式 (29) 求出 μ 值。

(4) 发酵过程的呼吸商 (RQ)　呼吸商是某发酵时间的 CO_2 释放率与 O_2 摄取率之比。若上两速率已测定，则

$$RQ=CER/OUR \qquad (123)$$

式中　CER——CO_2 释放率，$mmol/(L\cdot h)$。

8.2. 生物过程的控制

生物过程一般是分批进行的；其所用生物催化剂具有遗传变异性和细胞龄的不均一性；受环境的影响敏感；反应机理复杂，易于失调；天然原料成分难以一致。因而整个过程属于动态（时变）、多参数耦合、非线性（非叠

合）和随机性强的过程。

针对上述情况，可考虑两种控制对策。

（1）常规控制 选择若干对过程的正常进行影响大且易于控制的关键参数进行单回路的设定点控制或简单的相关（串联）控制。一般可用常规调节器、单板机和简单工业控制机完成。

（2）高级控制 包括最优控制、自适应控制、模型控制、模糊控制、专家系统控制和神经元网络系统控制等。一般需采用两级计算机控制，下位机负责数据检测、显示、储存和单回路常规控制，上位机负责数据处理、分析、决策、人机对话、离线数据输入和图表数据输出等。

8.2.1. 常规控制

常规控制简单可行，在一定程度上也行之有效，但不能优化控制以对付过程中的复杂变化。

（1）两位（开-关）控制 当检测量超过或低于设定值时执行元件就自行改变其开启或关闭状态，也可在控制器和执行元件间插入时间控制器以调节延迟（占空）时间，还可用时钟装置改变设定值而用于程序控制。这种控制器可用于温度、pH、消沫、流加等控制。

（2）比例-积分-微分（PID）控制 此种控制由于其输出量考虑了设定值与测定值之间的差距（比例作用）、单一方向偏差持续时间（积分作用）以及偏差变化速度（微分作用）等影响，因此控制精度和质量高于两位控制，但较难调节。也可利用计算机代替系统中多个 PID 控制，即进行直接数字控制（DDC 控制）。DDC 控制是把模拟变量通过模/数变换器转变为数字变量后，由计算机进行计算和给出控制信号。

（3）反馈控制 指将过程输出的测量值与设定值间的误差反馈到控制器中并通过一定的算式决定其控制量的控制方式（见图 20）。

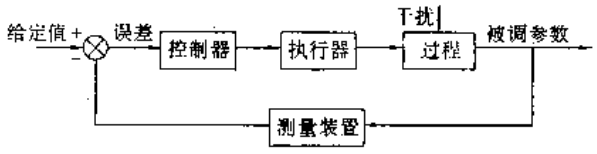


图 20 反馈控制流程图

反馈控制可用于 pH、温度、空气流量、搅拌转速等被控对象中。

（4）串级控制 指一个主参数（主回路）的控制需通过几个相关参数（副回路）的协同调节来完成。如发酵罐中的溶氧水平需通过通气量、搅拌转速和罐压的协同调节才能获得较理想的结果（见图 21）。

8.2.2. 高级控制

部分高级控制，如最优控制和自适应控制等需对受

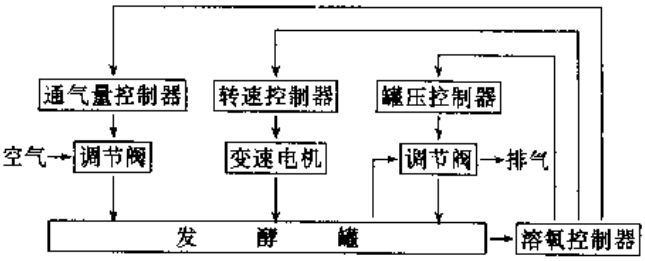


图 21 溶氧的串级控制流程图

控过程进行系统辨识（也称模型辨识）、模型变量（包含状态和参数，前者为时变变量，如细胞、基质和产物浓度，后者为非时变量）的估计，统称为过程模型化（也称建模）的研究。目前对较简单的生物过程已有较成功的建模实例，但对较复杂的生物过程，由于其代谢途径不够明确，同时对过程的在线检测手段特别是细胞浓度、产物浓度难以在线检测，因而还很难获得满意的结果。此外，在线检测的数据往往上下波动很大，对控制也造成一定困难，对此采用卡尔曼滤波等数学滤波方法能得到改善。

（1）动态优化控制 在得出包括有关状态向量和控制向量的状态方程以及最优控制的目标泛函数的基础上，求出该有关状态在不同操作时间时的最优控制值。

（2）自适应控制 这是一种随着受控对象的动态特性的变化而改变控制器的输出量的控制系统。自适应系统一般有其参考模型并通过一定算法来实现其控制（见图 22）。

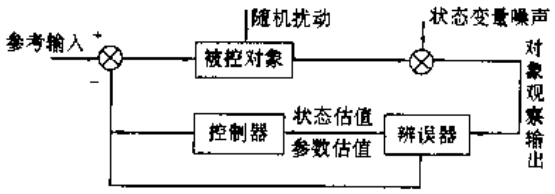


图 22 自适应控制系统流程图

（3）模糊控制 这是一种模仿人类凭借实际经验进行判断决策的控制方法。其输入和输出是用模糊数学工具量化后的自然语言。算式是由一系列模糊语句所组成，运用模糊逻辑进行直观推理（见图 23）。

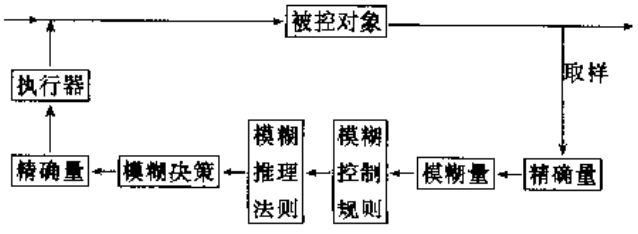


图 23 模糊控制系统示意图

(4) 专家系统控制　专家系统是一种赋予特定的和难度较大的知识和才能的计算机程序系统，能得出与人类专家相似的结论。它主要由知识库、上下文(反映具体问题在当前求解状态下的符号和事实的集合)、推理机构、知识获得机构(用于专家系统的自学习)、解释机构(回答提问和提供说明)、人机对话接口等组成(见图 24)。

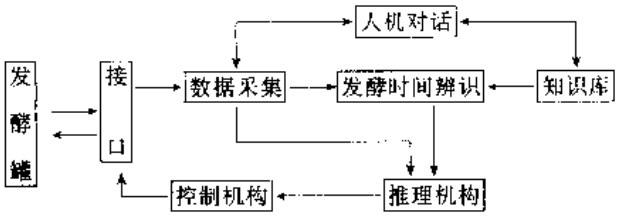


图 24　专家系统模糊控制示意图

在发酵过程中常把专家系统和模糊控制结合起来，前者指出方向，后者进行定量估计。

(5) 神经元网络系统控制　神经元(也称人工神经)网络是一个模拟人脑思维过程的信息处理系统，它由大量被称为神经元——一种多输入单输出的非线性器件的相互联结所构成。此系统的特点是具有自学习功能，可通过已知样品(实验结果)进行学习而获得新的知识。具体讲是可通过神经元网络不断改变结点间的联结强度(权重)使输出与已知样本的期望值之间的误差变小，而从网络结点间的权重分布，可预报未知样本对过程的影响，因而可用来对过程进行优化控制。

目前高级控制用于生物过程控制的以动态优化控制的研究最多，特别是用于控制流加——分批发酵中的流加量；自适应控制以及专家系统与模糊控制相结合的研究也较多；神经元网络系统的研究也在增多。

9.　生物过程的分离操作[14,16,17,61~65]

9.1.　生物分离的特点和基本内容

9.1.1.　生物分离的特点

生物分离是生物过程中最后环节，即把目标产物从反应液中分离得到合格产品，同时要做到收率高、成本低。

从酶反应液中分离产物要比从发酵液中分离产品容易得多，这是因为后者首先要把细胞从发酵液中除去，且其滤液中的杂质种类和数量要比前者多得多。

在分离发酵液时，首先要区分目标产物存在于细胞内还是在细胞外，而采用不同的预处理方法。产物在胞内时，杂质主要是细胞壁、细胞膜和细胞内含物；而产物在胞外时杂质主要是代谢副产物和培养基的残余物，其中有些与目标产物理化性质相近。一般情况下在发酵液中目标产物的含量很少或极少。例如：乙醇在发酵液中含量约为 10%，即 100g/L；柠檬酸为 100~120g/L；氨基酸为 10~120g/L；抗生素为 0.8~40g/L；工业酶为 0.1~2g/L；诊断和治疗用酶以及药用多肽和单克隆抗体等蛋白质产品为 10^{-4}~10^{-1}g/L(0.1~100mg/L)甚至更低。

生物过程的产品有不少属于生物活性物质，对热、pH 以至剪切、光照敏感。对这些产品的分离必须要在低温、快速情况下进行，有的还应防止外界微生物及杂物的污染，要严格遵守产品优质规范 (GMP) 的要求进行生产。总之，生物分离是步骤多、要求高，对产品质量进行最后“把关”的步骤。从生产成本讲，生物分离的成本约占产品总成本的 40%~60%。

9.1.2.　生物分离的基本内容

Belter 等[62]把生物分离分成下列 4 部分。

(1) 不溶性物质的去除　主要采用的是过滤和离心方法或其他方法，同时使产物的浓度或产物最后质量有少量的提高和改善。

(2) 产物的提取 (isolation)　所采用的典型手段是吸附和萃取，这些手段一般是非专一性的，仅能把产物及一些与产物性质相近的物质与其他物质分离开来，使产物的浓度和质量有较明显的提高。

(3) 纯化 (purification)　常用的是色层分离、电泳、沉淀等手段，这些手段要求有高选择性，把产物从理化性质相近的物质中分离出来。

(4) 精制 (polishing)　所采用的手段一般是结晶，有时还需进行干燥。

在生产实践中，常把下游加工工序分为发酵液预处理(包括细胞去除)、提取以及精制(包括纯化和精制)3 部分。为重视产品质量，有时把精制、干燥和包装等需要一定洁净要求的工序简称为“精、烘、包”工序。

9.1.3.　典型下游分离过程介绍

发酵产品的下游分离的典型流程如图 25 所示。

下面再介绍几类发酵产品的分离方法。

(1) 溶剂类　乙醇、丙酮-丁醇等发酵液可带菌体直接进入醪液蒸发塔，蒸出粗溶剂，经精馏或分馏后获得产品。

(2) 柠檬酸　一般采用钙盐沉淀法提取，即将过滤后的滤液加入石灰乳，形成柠檬酸钙沉淀；过滤洗涤后，沉淀物加硫酸作用转化为硫酸钙并释出柠檬酸，再经过滤洗涤，过滤液中的柠檬酸经蒸发、结晶、离心、干燥后得成品。

(3) 抗生素类　可根据其理化性质用 3 种路线获得产品。

a. 液-液萃取法　青霉素、头孢霉素、红霉素、林可霉素等具有在偏中性 pH 值时成盐且能溶于水，而在酸

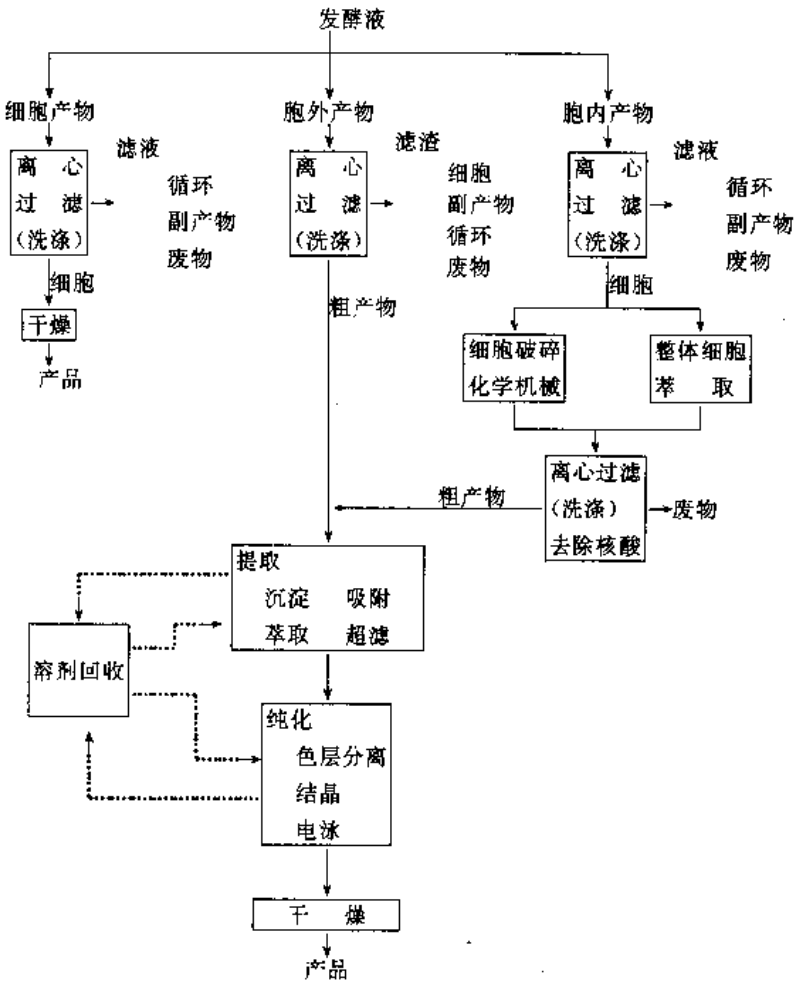


图 25 发酵产品下游分离的典型流程图

性（指带羧基的抗生素）或碱性（指带碱性基团的抗生素）能溶于有机溶媒的特性，反复采用水和溶媒（所用溶媒应与水基本不互溶并有一定密度差，对产品的溶解度高，无毒害作用）在不同 pH 值情况下进行萃取和反萃取；萃取液经脱色等精制手段处理后，最后经结晶、干燥得成品。

b. 离子交换法 链霉素、庆大霉素、卡那霉素等氨基糖苷类抗生素和多粘菌素等能在一定条件下离解为阳离子或阴离子，故可利用离子交换树脂将其提取，其洗脱液经脱色、浓缩、喷雾干燥等精制工序后获得成品。

c. 沉淀法 四环类抗生素等两性物质可利用其等电点时溶解度最小的特性加以沉淀，如认为纯度不高时，可溶解后再加上某些能与该两性物质形成不溶性盐的物质，此不溶性盐经过滤、干燥后即可获得成品。

(4) 氨基酸类 基本上类似抗生素的第二和第三种路线。

(5) 工业酶类 将发酵滤液（指胞外酶）或细胞（指胞内酶）匀浆后的滤液经沉淀、超滤、色层分离、透析、冷冻干燥等工序后获得产品。以上操作一般均应在低温下进行。

(6) 重组菌产品（药用蛋白） 某些产品的分离过程可见图 26。

9.2. 发酵液预处理和固液分离

9.2.1. 发酵液中蛋白质的去除

以下方法用于目标产物为非蛋白质的场合。

(1) 加热 在目标产物为非热敏性时，加热（60～70℃）可有效地去除发酵液中的蛋白质，如在 pH 值 3 时链霉素发酵液在加热至 70℃并维持 0.5h 后可使过滤速度提高 70～100 倍。

(2) 凝聚 (coagulation) 和絮凝 (flocculation) 当在发酵液中加入电解质时，其中的蛋白质将发生凝聚（获得较坚实的颗粒）或絮凝（沉降物较疏松）现象，这是基于电解质有遮蔽胶体溶液中粒子的静电排斥作用而增强了分子间吸引力（范德华力）的结果。合成高分子电解质，如聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、聚胺盐是常用的凝聚剂，它们除了可降低粒子的静电斥力外，还具有对粒子的吸附和架桥作用。此外，酸、碱、三氯化铁、明矾也是常用的凝聚剂，一般与合成高分子电解质合用。

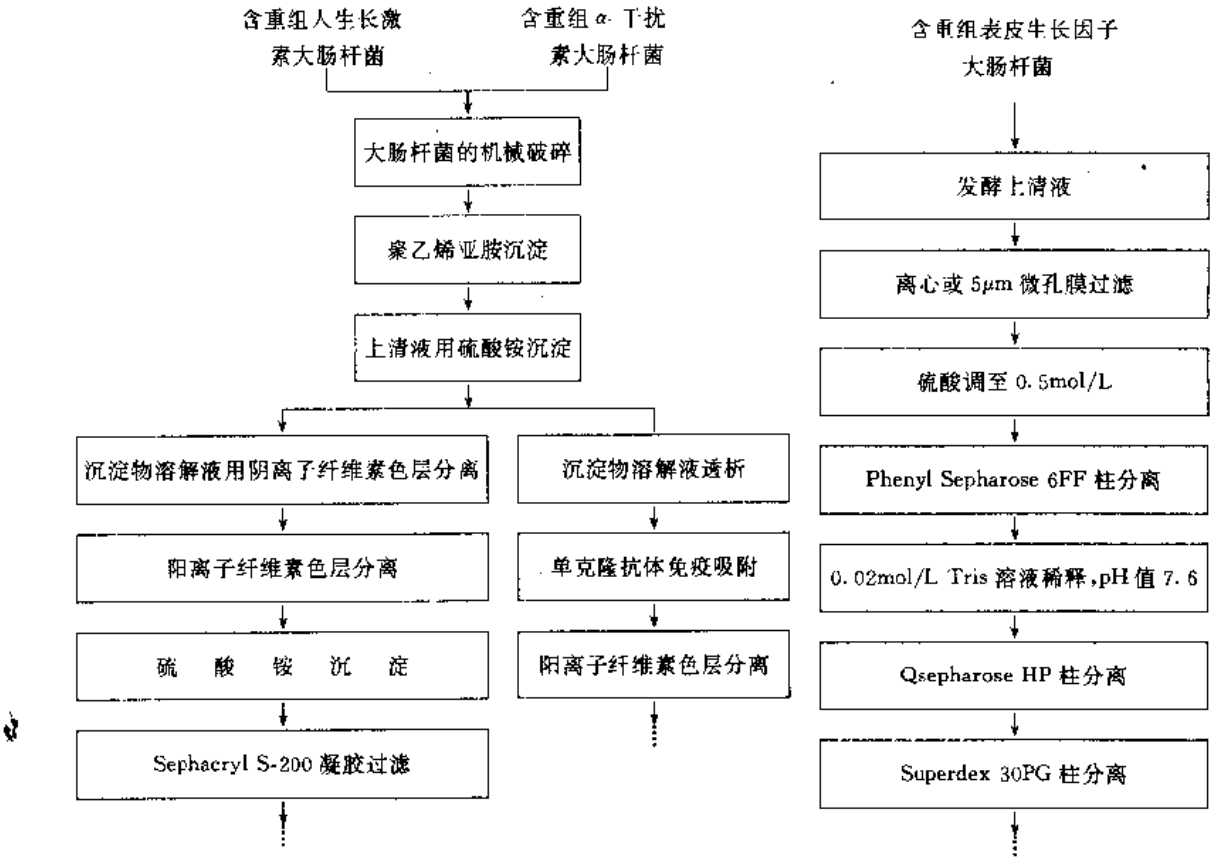


图 26　从重组大肠杆菌中分离药用蛋白质示意图

(3) 添加助滤剂　主要作用是对发酵液中蛋白的吸附。常用的有硅藻土、珍珠岩、木浆粉、淀粉等。适用于具有菌丝的发酵液。

9.2.2.　发酵液的过滤

过滤是指在压力或真空情况将悬浮液通过过滤介质(滤布、微孔膜等)而实现固-液分离的操作。常用于发酵液过滤的有板框式、滤叶式、滤管式、真空转鼓式等过滤机。另也有采用板框式、卷筒式和中空纤维式微孔膜过滤器的。

一般来说,大多发酵液是较粘厚的,有的还含有菌丝体,虽经物理或化学预处理还是较难过滤的。为此,板框压滤机还是常被应用。某些带菌丝的霉菌和放线菌的发酵液也可用真空鼓滤机过滤,但在应用于放线菌发酵液时应先在鼓面上预铺一层 2～10cm 的助滤剂,运行时可利用缓慢向滤层移动的刮刀将滤饼连同一薄层(约 0.1mm/转)的助滤剂一起刮去。

在恒压情况下的过滤方程式为:

$$V^2+2VV_0=Kt \qquad (124)$$

$$V_0=R_mA/\alpha C;K=(2A^2/\alpha C\mu)\Delta P$$

式中　V ——滤液体积,m^3;

t ——过滤时间,s;

A ——过滤面积,m^2;

C ——与单位体积滤液相当的滤渣质量,kg/m^3;

ΔP ——通过滤饼和过滤介质的压力降,Pa;

R_m ——过滤介质的阻力,m^{-1};

α ——滤饼的比阻,m/kg;

μ ——滤液的粘度,Pa·s;

V_0 ——单位为 m^3;

K ——单位为 m^6/s。

当式 (124) 用于真空鼓滤机时,若转鼓转速为 n,r/s;滤液体积流速为 V',m^3/s;转鼓在悬浮液槽中与悬浮液接触的圆弧率为 ϕ(一般为 1/3),则该式可改写为:

$$(V'/n)^2+2(V'/n)V_0=K\phi/n \qquad (125)$$

近年来随着膜材料的发展,开始用微孔膜将发酵液进行错流过滤。该法是采用较快的流速将发酵液通过微孔滤器,以防止悬浮液中的粒子在膜上形成滤饼导致微孔的堵塞,但出口的浓悬浮液仍需用其他过滤机把其中部分液体分离出来。

9.2.3.　发酵液的离心分离

离心分离是利用圆周加速度所形成的惯性离心力使

物料从离心力场的中心沿径向向外缘移动，并因固体颗粒的质量大于液体，因而可使固体集中在外缘并与液体相分离。液-固离心分离机有离心沉降和离心过滤之分。前者转鼓壁上不开孔，分批操作，但自动出渣的连续离心沉降机的鼓壁上带有定期排放沉降物的喷嘴或环缝；离心过滤机鼓壁上有均匀的小孔，并在内壁上衬有滤布袋。离心沉降机的示意图见图27。

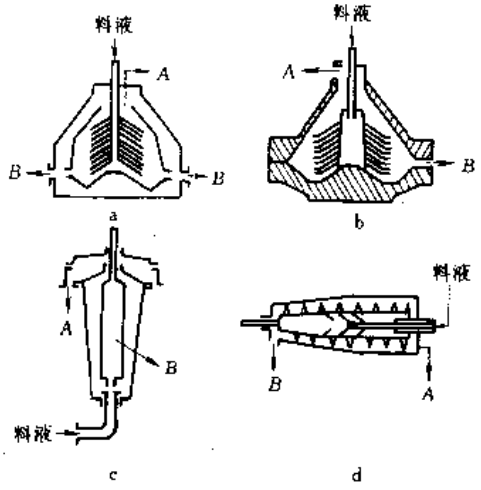


图27 各种离心沉降机示意图

a. 喷嘴式自动出渣；b. 环隙式自动出渣；
c. 管式；d. 倾析式
A—液体出口；B—固体出口

固体颗粒在重力场和离心力场中的沉降速度分别为：

$$v_g=\frac{d_p^2(\rho_p-\rho)g}{18\mu} \tag{126}$$

$$v_c=\frac{d_p^2(\rho_p-\rho)\omega^2R}{18\mu} \tag{127}$$

式中 d_p——颗粒直径，m；

ρ_p，ρ——分别为颗粒和液体密度，kg/m^3；

ω——转鼓角速度，弧度/s［$\omega=2\pi n/60$（n为转鼓转速，r/min）］；

R——转鼓半径，m；

μ——液体粘度，Pa·s；

v_g，v_c——分别为重力场和离心力场中沉降速度，m/s。

离心分离机的分离因数 f 为 v_c 与 v_g 之比，即：

$$f=\frac{v_c}{v_g}=\frac{\omega^2R}{g}=\frac{4\pi^2n^2R}{3600g}\approx\frac{n^2R}{900}\approx\frac{n^2R}{1800} \tag{128}$$

一般把 $f<6000$ 的称为低速离心机；$6000<f<60000$ 的称为高速离心机；$60000<f<600000$ 的称为超速离心机。

对一定大小的颗粒讲，在离心沉降中是否能获得分离，除了与 f 值有关外，还与离心分离时间 t 有关。因此常把两者之积 ft 值作为对一定物料在离心力场中获得分类的必要条件（见表8）。

表8 一些细胞物质的离心条件

颗粒名称	离心条件 ft 10^5s
真核细胞、叶绿体	0.3
真核细胞碎片、细胞核	2
蛋白质	9
细菌、线粒体	18
细菌细胞碎片、溶酶体	54
核蛋白体、多核蛋白体	1100

离心沉降机的料液进料量 Q，m^3/s 可用离心力场下颗粒沉降速度 v_g 与离心力场下的当量沉降面积 Σ 之积表示，即：

$$Q=v_g\cdot\Sigma \tag{129}$$

因此在选择离心沉降机时应注意它的 Σ 值。不同型式的离心沉降机的 Σ 值计算式可见表9。

表9 不同离心沉降机的 Σ 值

型式	Σ，m^2	说明
管式	$2\pi lR^2\omega^2/g$	R_0—外半径；R_1—液相出口处半径；l—转筒高度；$R=(R_0+R_1)/2$；ω—角速度；N—碟片数；θ—碟片与轴的夹角
鼓式	$\pi l(R_0^2-R_1^2)\omega^2/g\ln(R_0/R_1)$	
碟片式	$2\pi N\omega^2(R_0^3-R_1^3)\mathrm{ctg}\theta/3g$	

9.2.4. 细胞的破碎

细胞破碎主要用于以大肠杆菌等为宿主生产重组多肽或蛋白药物时，产物存在于细胞之内。某些脂溶性胞内产物不必先行破壁，因其可在萃取过程中同时破碎细胞壁。

有关重组大肠杆菌发酵液的预处理的流程见图28。

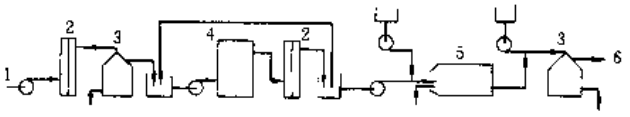


图28 用于重组大肠杆菌发酵液预处理的流程图

1—发酵液；2—板式冷却器；3—离心分离器；
4—高压匀浆机；5—倾析分离机；6—含目标产物的清液

细胞破碎有化学方法——如渗透压变化法、酶消化法、助溶法、类脂溶解法和碱处理法等，以及物理方

法——如冻融法、珠磨法、超声法和匀浆法等。现择重要的介绍于下。

(1) 洗涤剂助溶法　若在细胞悬浮液中加入 1/2 体积的高浓度洗涤剂，细胞壁中的类脂即被溶解而导致细胞破裂。所加入的洗涤剂应为两亲化合物，它具有亲水基团和憎水基团，但一般以亲水基团来命名，如十二烷基磺酸钠 (SDS)、癸基苯甲酸钠、牛磺胆酸钠等阴离子洗涤剂，溴化十六烷基三甲基铵 (CTAB) 等含四烃基铵盐的阴离子洗涤剂或具有两个长链的油溶性洗涤剂。此外，还有非离子型洗涤剂，其亲水基团是醇，如 Triton X-100 (商品名)。

在洗涤剂的浓度较低时，细胞壁中的类脂的溶解不明显，但当洗涤剂达到一定浓度后，类脂的溶解才随洗涤剂浓度增加而直线增加，并形成"水包油"的微胶束 (micelles)。此时洗涤剂的极性 (亲水) 头排列在胶束外形成一外壳，非极性 (憎水) 尾则集中在胶束内，被溶解的类脂也包裹在胶束之中。

(2) 珠磨法　这是将细胞悬浮液与玻璃小珠、石英砂或氧化铝颗粒一起置于卧式珠磨机 (图 29) 中，借搅拌盘的搅动使细胞研磨破碎。在操作时产生的热量可用冷却水通过研磨室夹套及搅拌轴内的通道予以除去。

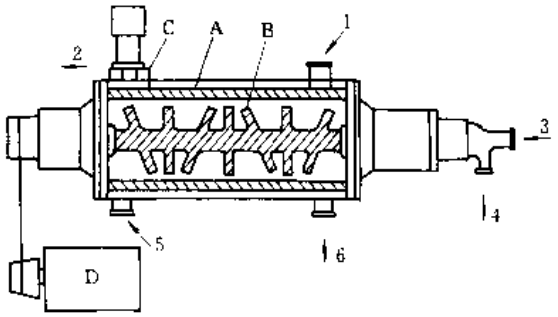


图 29　珠磨机示意图

A—带有冷却夹套的研磨筒；B—带有冷却转轴及圆盘的搅拌器；C—震动式环隙分离器；D—变速电动机
1—物料进口；2—物料出口；3，4—搅拌器冷却水进出口；5，6—夹套冷却水进出口

珠磨机的细胞破碎率可用式 (130) 求得：

$$\ln[1/(1-R)]=Kt \qquad (130)$$

式中　R ——破碎率，%；

K ——破碎常数，h^{-1}；

t ——破碎时间，h。

(3) 高压匀浆机　这是一种利用往复式柱形泵形成的高压使吸入的细胞悬浮液通过特殊的排出阀 (图 30)，因突然减压和高速撞击致使细胞破裂的、适用于大规模细胞破碎的设备。

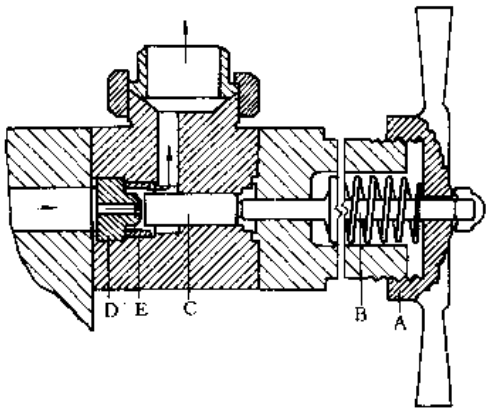


图 30　高压匀浆泵的排出阀

A—手轮；B—阀杆；C—阀芯；D—阀座；E—撞环

在排出阀上游的压力一般可达 20MPa (200atm) 以上，甚至也有高达 150MPa (1500atm) 的，因此在活柱泵体的夹套中应用冷却剂冷却。排出阀的出口压力一般为上游压力的 1/6。其破碎率 R 与操作压力 P 之间的关系为：

$$\ln[1/(1-R)]=KNP^a \qquad (131)$$

式中　K ——与操作温度有关的速率常数，$h/(MPa)^a$；

N ——单位时间悬浮液反复通过排出阀的次数，次/h；

P ——操作压力，MPa；

a ——与细胞种类有关的指数。

某些微生物一次通过排出阀的破碎率与操作压力之间的关系见表 10。

表 10　若干微生物一次通过高压匀浆机的破碎率

菌　体	压　力 MPa	破碎率 %
面包酵母	53	62
啤酒酵母	55	61
大肠杆菌	53	67
解脂假丝酵母	55	43

9.3.　产物的提取

产物提取是把经预处理的发酵滤液中含量很低的目标产物加以浓缩，并尽可能地加以纯化。用于产物提取的方法主要是萃取和吸附。在某些情况下也有先采用蒸发、超滤、沉淀等方法后再进行提取的。

9.3.1.　液-液萃取技术

这是利用某些与水不互溶的有机溶媒(轻相)与含产

物（溶质）的水溶液（重相）在萃取过程中因溶质在两相中的浓度发生变化而使溶质在相间进行转移的操作。溶质从一相转移至另一相的量决定于在一定条件（pH值、温度等）下溶质在萃取液（一般情况下为轻相）和料液（一般情况下为重相）之间的分配系数 K 以及萃取液与料液间的体积比 V_S/V_F。

分配系数 K 是在一定温度和稀溶液情况下轻液中溶质的浓度 x 与重液中溶质的浓度 y 之比，即：

$$K=x/y \tag{132}$$

在两相完全不互溶情况下，萃取液中的溶质质量与料液中溶质质量之比也称萃取因素 E，其表达式为：

$$E=K\cdot V_S/V_F \tag{133}$$

由萃取因素 E 即可求出一次萃取的未萃取分率 ϕ 及萃取收率 $1-\phi$。

$$\phi=\frac{1}{E+1} \tag{134}$$

$$1-\phi=\frac{E}{E+1} \tag{135}$$

（1）液-液萃取的操作方式　液-液萃取一般有单级、多级逆流和多级错流3种操作方式。

单级萃取仅有一次混合（萃取）和一次分离过程，如图31所示。

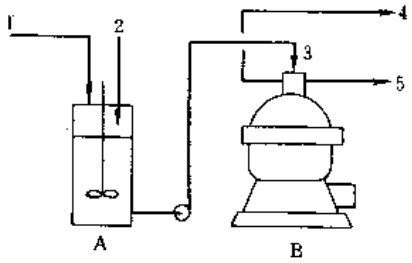


图31　单级萃取示意图

A．混合器；B．离心机

1—料液；2—pH调节剂及去乳化剂；3—料液进口；4—轻液出口；5—重液出口

多级萃取是指有多级混合和多级分离的操作过程，其中又有逆流和错流之分。逆流操作时是将料液在第1级进入，萃余液作为第2级的料液，以此类推，将最后一级出口的萃余液废弃；新鲜萃取剂从末一级进入，并逐级将萃取液往前一级作为萃取剂使用，而从第1级出口的萃取液的溶质浓度最高，可移交下一工段加工。此种过程的未萃取分率和萃取收率分别为：

$$\phi=\frac{E-1}{E^{n+1}-1};\quad 1-\phi=\frac{E^{n+1}-E}{E^{n+1}-1} \tag{136}$$

错流操作时是每一级都使用新鲜萃取剂，但料液则是与逆流操作时相同，在第1级加入、末一级排出。此时

$$\phi=\frac{1}{(E+1)^n};\quad 1-\phi=\frac{(E+1)^n+1}{(E+1)^n} \tag{137}$$

假设一单级萃取系统的 K 值为10，V_S/V_F 值为1/2，则其 E 值为5，$1-\phi$ 值为83.3%；若改用两级逆流萃取，V_S/V_F 值与单级的相同，因而 E 值也与单级的相同，但 $1-\phi$ 值却为96.8%；若改用两级错流萃取，总溶剂使用量与单级的相同，但均分为两份，则每级的 V_S/V_F 为1/4，E 值为2.5，$1-\phi$ 值为91.8%。由此可见，多级萃取优于单级萃取，而逆流又优于错流。当然，采用多级萃取时，设备投资大于单级萃取。

（2）液-液萃取设备　单级萃取中的混合器可采用搅拌釜、管道混合器（必要时管道内还可加上静态混合器）、喷嘴混合器，分离设备则可选用管式或碟片式液-液离心分离机将重、轻液加以分离。

多级萃取设备可以是单级萃取设备的重复，仅用管道加以连接。也可以是采用连续逆流操作的离心萃取机。这种离心萃取机有卧式（图32）和立式之分。其转鼓中有多个同心的带有小孔和挡板的圆筒。重液从转轴中的通道引向最内的筒隙，并通过筒壁上的小孔逐一地向各外筒转移，在到达最外的圆筒后再通过重液出口径向通道折至转轴重液出口排出；轻液则在高于离心加速度形成的径向力的情况下，通过径向轻液入口通道流入最外一筒的空间，并通过筒壁小孔逐一地向各内筒转移，最后进入转轴中的轻液出口通道排出。这样，转轴中共有四个通道各自与静止的套筒相接，分别执行进液和排液的功能。筒壁的小孔既是重液自内至外的出口，也是轻液自外至内的出口，因此是重、轻液混合最剧烈的部位。此外，各圆筒间的筒隙既是重液和轻液分离的空间，也兼有一

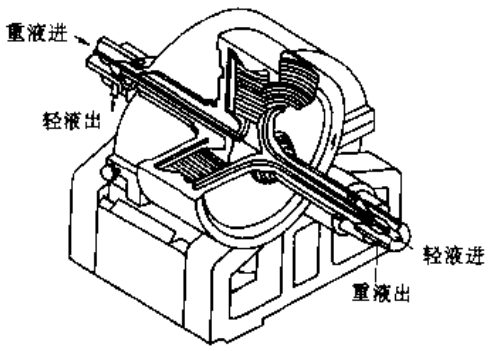


图32　卧式离心萃取机

定的质量传递作用。因此离心萃取机起着多级逆流萃取装置的作用，一台离心萃取机约可相当于 5 级左右的理论平衡级（对青霉素萃取而言）。

另有一种适用于离心萃取的离心倾析机，它可以直接将发酵液进行液-液萃取，即当新鲜溶媒与发酵液在机内不断进行混合和分离的同时，萃取液和含有细胞残渣的萃余液也不断向机外排出。

用于单级或多级萃取的离心分离机以碟片式的为多。经混合后的由溶媒和料液组成的乳浊液在碟片的中间部位加入。在萃取时，轻液少于重液，乳浊液加料位置可稍偏碟片内径；反萃取时，重液少于轻液，乳浊液加料位置可稍偏外径。若碟片内径为 R_1，外径为 R_2，加料孔离转轴半径为 R_f，则：

$$\Sigma_L = 2\pi N\omega^2(R_f^3 - R_1^3)\mathrm{ctg}\theta/3g$$

$$\Sigma_H = 2\pi N\omega^2(R_2^3 - R_f^3)\mathrm{ctg}\theta/3g$$

$$Q_L = (v_g)_L \cdot \Sigma_L ; (v_g)_L = d_H^2(\rho_H - \rho_L)g/18\mu_L$$

$$Q_H = (v_g)_H\Sigma_H ; (v_g)_H = d_L^2(\rho_H - \rho_L)g/18\mu_H$$

$$Q = Q_L + Q_H \qquad (138)$$

9.3.2. 一些新型萃取技术

（1）两水相萃取　通常的液-液萃取不能用于蛋白质类产品的提取，因其有机溶剂会使蛋白质变性失活。于是人们考虑采用在 70 年代出现的双水相萃取法来解决此一问题。所谓双水相是利用某些亲水性聚合物自身分子间的作用力与另一种亲水性聚合物具有的分子排斥力而使两种聚合物的水溶液加以分层；另一类双水相系统是由于盐析作用引起的，即往一亲水性聚合物的溶液中加一定的无机盐使之成为两互不溶的水相。常用的前一类是聚乙二醇-聚葡聚糖系统；后一类是聚乙二醇-无机盐系统。

因两相间存在着分子大小的差异，自表面张力的不同而引起表面能的不同，及两种分子带电荷情况的不同，导致蛋白质在两相中的溶解度不同而进行分配，此外其分配还与聚合物的性质、浓度、分子量，离子的种类、强度，溶液的 pH 值、温度等有关。一般难以用理论决定两相的组分、组成和有关操作条件，需根据蛋白质的特性用实验确定。

在聚合物中使用最多的是聚乙二醇（PEG），因其每个单体中仅含有二个带电荷的羟基，可导致较大的相间电位差（此值与引进的电荷数成反比），且价格较低，还可与三甲氨基、氨基、磺酸基、羧基、磷酸根等形成衍生物，以提高其相间电位而提高分配系数。聚乙二醇是液体，密度较小，故其水溶液一般都作为轻相。常用的聚乙二醇分子量为 1500～6000。当重相为无机盐溶液时，聚乙二醇的浓度为 20%左右。葡聚糖也可与聚乙二醇形成两水相系，但因其价格较高，使用较少。

通常作为重相的是磷酸盐（PO_4^{3-}、HPO_4^{2-} 或 $H_2PO_4^-$ 的钾盐或钠盐）、氯化钠等溶液，其浓度为 10%左右。

两水相系统的含水量约为 85%～95%；对蛋白质的分配系数在 0.1～10 之间；两水相的表面张力均较低，约为 10^{-2}～10^{-4}N/m，因此相间的传递很快；但两相间的密度差很小，对聚乙二醇/盐系统，仅为 0.04～0.1kg/m^3，必须采用离心分离机才能分离。

目前双水相萃取上要用于多种价值较高的胞内蛋白质产品（先将细胞匀浆，但不必离心去除残片，残片可留在重液中而被除去）。原始在重液中的细胞浓度可为 15%～30%，大多采用聚乙二醇/盐系统，分配系数为 1.3～11，酶的回收率可达 90%以上。图 33 为一实例的流程。

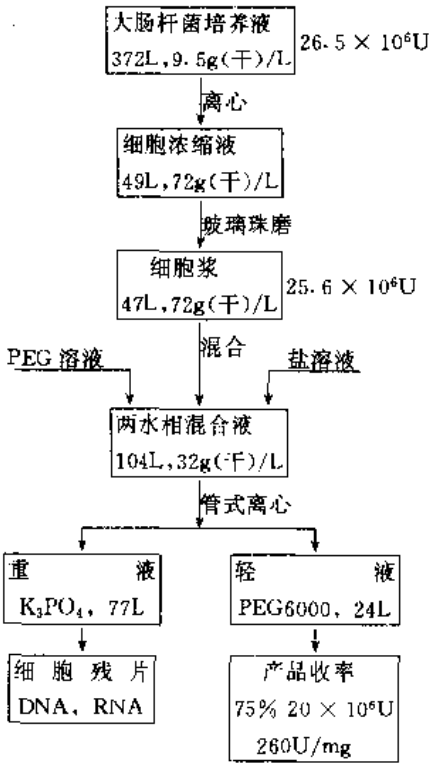


图 33　两水相萃取法从大肠杆菌中提取 β-半乳糖酶的流程

若把一些与目标产物有亲和力的配基（ligand）与成相聚合物进行共价结合并用于双水相萃取，则可大大提高对目标产物提取的选择性，这种提取也可称为亲和萃取。

（2）超临界（流体）萃取　这是利用某些流体在高于其临界压力和临界温度时具有很高的扩散系数和很低的粘度，但具有与液体相似的密度的性质，因此可把它作为溶剂对一些液体或固体物质进行萃取。这种萃取法不但萃取能力大、速度快，且可通过控制操作压力和温度（超

临界流体密度愈大，一般溶解能力愈大），选择性地分离某些物质。

常用的超临界溶剂及其临界温度和压力见表11。

表11 常用的超临界溶剂及其临界温度和压力

超临界溶剂	T_c, K	P_c, MPa
CO_2	304.2	7.28
NO_2	309.7	7.17
H_2O	647.3	21.77
CH_3OH	513.2	7.87

由于CO_2的临界压力和温度较低，且安全无毒、价格低廉，因此使用最广。但其处于超临界状态时呈非极性性质，不能用于蛋白质萃取。为此可适当加入一些辅助溶剂（夹带剂）以增加其对极性物质的溶解。

从超临界状态的萃取液中分离出被萃取的物质是特别简单的，只要降低系统的压力使其释出气体即可。当然对可燃性气体不能直接将其释放于大气。

（3）反胶束（reversed micelle）萃取 与“水包油”的胶束相反，反胶束是在表面活性剂的作用下形成的“油包水”微滴，表面活性剂的极性头朝着水滴，而其非极性尾则向着周围的有机溶剂。微胶束虽是肉眼不能见到的微滴，其直径仅50～100nm（0.05～0.1μm），但可在一定的搅拌条件下，使水相中的蛋白质通过形成反胶束的方式进入微胶束，而不与胶束外的有机溶剂相接触。若水相中有多种蛋白质时，应调节系统的条件，包括选择适当的表面活性剂和水相的离子强度、pH值等使目标蛋白质能选择性地进入微胶束。

该提取法从80年代开始研究，目前还处在实验室研究阶段。

9.3.3. 吸附技术

吸附与萃取一样，都是从稀溶液中把溶质进行浓缩的操作过程。吸附是通过物理或化学结合发生在溶质与固体吸附剂间。这类结合一般是有选择性的和较缓慢的，然后从吸附剂上用另一种溶剂将所吸附的溶质洗脱收集。

与萃取法相比，吸附法较为温和，不会改变所提取的蛋白质等生物物质的构象和活性，有时还可用非清滤液进行吸附，因而吸附法备受人们的青睐。但因吸附法的非线性平衡关系和与强溶质间的相互作用，给吸附过程的设计带来一定复杂性；另外由于固体的存在，会产生介质填充的不均匀和可压缩等，难以进行连续化操作。

（1）吸附剂 有如下4种。

a. 常规吸附剂 主要是活性炭，一般认为采用由植物来源的较为有效，它由锯木屑或果核混以氯化钙，在热空气或水蒸气下进行炭化和活化而制成；由矿物质制成的活性炭有较多的无机盐，有可能引起溶质的催化反应而降解。炭对溶质的吸附主要是基于分子间的吸力（范德华力），通常是可逆的。

b. 离子交换树脂 它由3部分组成：第一部分是由苯乙烯、二乙烯苯、丙烯酸、甲基丙烯酸、多亚乙基多胺、环氧氯丙烷等单体合成的珠状树脂（骨架），或由纤维素、葡聚糖、琼脂糖等非合成的软性天然高分子物质的颗粒作为骨架；第二部分是与骨架固定结合的离子型功能团，如磺酸、羧酸、羧甲基、磺丙基、磷酸等能与阳离子结合的基团，或由二甲氨基、二甲基乙醇氨基、伯氨基、仲氨基、季铵基、吡啶基、二乙氨乙基（DEAE）、季铵乙基（QAE）等能与阴离子结合的基团；第三部分是对衡离子，即与功能团形成离子键的离子，如H^+、Na^+、OH^-、Cl^-等。其中用亲水性软颗粒制成的带有二乙氨乙基、季铵乙基、羧甲基和磺丙基的离子交换剂可以用于蛋白质分离。

c. 大网格树脂 这是一类不带离子交换功能的树脂颗粒，可作吸附之用，故也称大网格聚合物吸附剂。它可分为极性（内含硫氧基、酰氨基、磺酸基等）、中等极性（以甲基丙烯酸酯为交联剂）和非极性（一般由苯乙烯和二乙烯苯聚合而成）等类别。它们的平均孔径在5～50nm之间，个别的可超过100nm。

d. 亲和吸附剂 这是一类利用溶质和配基间的特有生物化学作用而将配基与惰性载体用共价键或离子键相结合的吸附剂（见图34），因而具选择性。

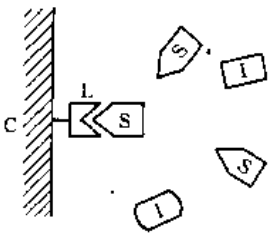


图34 亲和吸附示意图

C—载体；L—配基；S—与配基有化学亲和力的溶质；I—杂质

常见配基/溶质配对有：

酶——底物、底物类似物、酶抑制剂、辅酶；

抗体——抗原、半抗原、病毒、细胞；

激素、维生素——受体蛋白、载体蛋白；

外源凝集素（lectin）——多糖、糖蛋白、细胞表面蛋白、细胞；

核酸——互补碱基链、组蛋白、核酸聚合酶、核酸结合蛋白。

亲和吸附剂具有极高的选择性，但对洗脱剂的选择

较为困难。此外，此类吸附剂十分昂贵，故宜用于提取价值很高的产品，如用抗干扰素的单克隆抗体提取干扰素，这也称为免疫亲和吸附。

以上吸附剂中，活性炭主要用于去除色素、杂质，也可以用于从发酵滤液中提取产物；离子交换树脂一般用于提取抗生素（如链霉素、庆大霉素、卡那霉素、头孢霉素，见图 35）、氨基酸（谷氨酸、赖氨酸等）、维生素（V_{B12}等）；亲水性离子交换剂可用于蛋白质；大网格吸附剂有时效果很好，如用于提取维生素 B_{12}时，不但饱和容量高，洗脱时高峰集中，甲醇用量少。

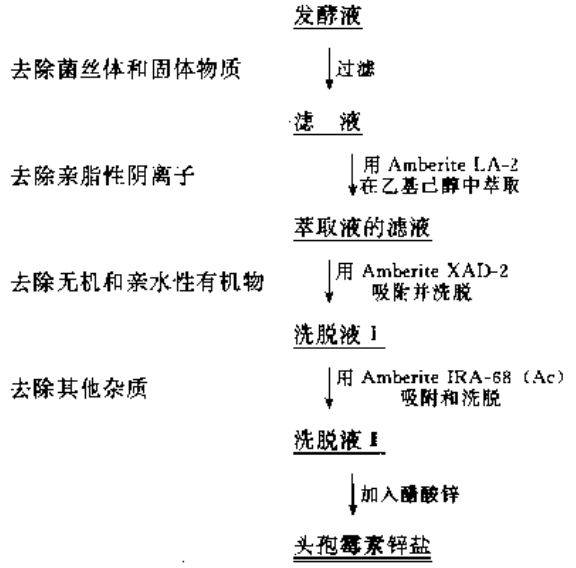


图 35　用离子交换树脂提取头孢霉素流程

（2）吸附等温线　吸附等温线是反映吸附过程的平衡关系的，它以溶液浓度 y 为横坐标和以单位质量吸附剂上平衡溶质质量 q 为纵坐标表示。典型的等温线有 3 种（见图 36）。

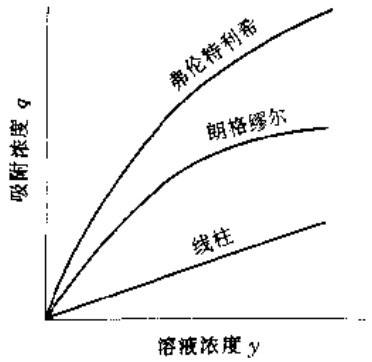


图 36　等温吸附线示意图

a. 线性　较少见，但适用于某些蛋白质，其表达式为：

$$q=Ky \tag{139}$$

若 q 以 g/g、y 以 mg/L 表示时，平衡常数 K 的单位为 L/mg。

b. 弗伦特利希型　这是最常见的，其表达式为：

$$q=Ky^n \tag{140}$$

式中的 K 及 n 值须实验求得，其中 n 值应小于 1 才有实用价值。

c. 朗格缪尔型　这是根据吸附剂表面活性吸附点和溶质浓度相互关系推出的，其表达式为：

$$q=\frac{q_0 y}{K+y} \tag{141}$$

式中吸附剂最大吸附量 q_0 和吸附常数 K 均需通过实验求得。

在离子交换过程中，若溶液中的离子与树脂上的离子均为 1 价，如 $Na^+ + HR \rightleftharpoons H^+ + NaR$ 时，$K = [NaR]\,[H^+] / [HR]\,[Na^+]$；树脂上的总离子浓度，$[R] = [NaR] + [HR]$，于是：

$$[NaR]=[R]\cdot[Na^+]/[H^+]/K+[Na^+] \tag{142}$$

即符合朗格缪尔等温线的规律。

其他情况下的离子交换过程，基本上是属于弗伦特利希型的规律。

（3）吸附的操作方式　最简单的是进行分批操作，即把溶液和吸附剂都置于搅拌釜进行。稍复杂的是把吸附剂置于搅拌釜中，但溶液则是连续进入和排出的，有些类似 CSTR 的情况。较普遍的是采用固定床吸附柱，当溶质开始在出口处泄漏时即停止进料而进行洗脱操作。若进行两柱或多柱吸附则是更为合理的，特别是采用吸附柱轮换吸附和解吸的操作方式。

9.4.　产物的精制

发酵液经过预处理和提取后，溶液中的产物浓度得到很大的浓缩，但还可能含有若干理化性质与产物相近的杂质，必须通过精制才能符合产品的质量要求。

下面介绍的精制方法有时也适用于产品提取，而有些选择性较强的提取方法也能用于精制，因此产物的提取、精制方法和步骤要根据产物的实际性质制定。

9.4.1.　沉淀技术

这是一种借加入沉淀剂使溶液中的产物或杂质变为沉淀物予以分离的方法，它可用于精制、提取及预处理。

除前述利用两性化合物的等电点和某些产物能与有关盐类形成溶解度很低的复盐的沉淀方法外，其他方法还有如下几种。

（1）盐析法　这是指在加入高浓度的中性盐［如

$(NH_4)_2SO_4$]使溶液中的蛋白质沉淀的方法。这时蛋白质的沉淀是由于高浓度盐的加入大大增加了溶液中的离子强度，而使蛋白质上的游离羧基和氨基与加入的离子形成离解度很低的离子对的原因。若某一蛋白质的溶解度积为K，那么只要加入足够量的硫酸铵，使下式中的n和m值足够大时蛋白质即开始沉淀。

$$[\text{蛋白质}][NH_4^+]^n[SO_4^{2-}]^m=K$$

若需分别沉淀出溶液中的不同蛋白质，可采用分级盐析法，即分级增加盐浓度使不同的蛋白质依溶解度积的次序分别析出。当然在每种蛋白质沉淀后应分别将其分出。

因加盐而引起蛋白质溶解度减小的定量关系可用经验公式——Cohn方程式求得：

$$\lg S=\beta-KC \tag{143}$$

式中 S——蛋白质的溶解度；

C——盐浓度；

β和K——随蛋白质变化，β也随pH值和温度而变。

黄原胶、海藻酸等多糖也可用盐析法分离。

常用沉淀剂是硫酸铵和硫酸钠。前者价廉，在常温下溶解度大，不会引起蛋白质变性，但缺点是水解后变酸，在高pH值时会释出氨，腐蚀性强；后者无以上缺点，但要在35～40℃才有足够大的溶解度，不适用于热敏蛋白质。也有用磷酸盐和柠檬酸盐的，盐析效果优于硫酸盐，但价格较高。

(2) 加入有机溶剂法 由于蛋白质表面含有极性基团，有机溶剂的加入会降低溶液的介电常数，即形成一不适应蛋白质极性表面的介质环境而降低其溶解度，从而产生沉淀。为了减少有机溶剂对蛋白质的破坏，整个操作应在低温下进行。常用的溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮等。此法也可用于黄原胶、葡聚糖等多糖的沉淀。

(3) 加入水溶性非离子型聚合物法 常用的是聚乙二醇(分子量约2000～20000，加入量约20%)和葡聚糖。它们的加入可减少溶液的含水量，而水是带极性蛋白质溶解的必要条件。另外它们也起着与有机溶剂类似的作用，可降低溶液的介电常数。蛋白质溶解度与聚乙二醇(PEG)浓度间的关系为：

$$\lg S=\lg S_0-K[\text{PEG}] \tag{144}$$

式中S_0和S分别为蛋白质起始和处理后的浓度；K值与蛋白质性质和PEG分子量有关。

(4) 加入聚电解质法 其作用和聚凝剂类似，同时也兼有盐析和加入有机溶剂的作用，但其缺点是可能引起蛋白质的变性。常用的有羧甲基纤维素、海藻酸钠、卡拉胶等酸性多糖，聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等阳离子聚合物以及聚乙烯亚胺、聚苯乙烯的季铵盐等阳离子聚合物。

(5) 加入金属离子法 一些金属离子，如Mn^{2+}，Fe^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}能与蛋白质中的羧基、氨基和含氮杂环的化合物结合；Ca^{2+}，Ba^{2+}，Mg^{2+}，Pb^{2+}能与羧基结合；Ag^+，Hg^{2+}，Pb^{2+}能与巯基结合。当蛋白质及其他生化物质沉淀后，多余的离子可用离子交换树脂加以去除。上述诸金属离子中用得较多的是Zn^{2+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}及Ba^{2+}的硫酸盐。Mn^{2+}对沉淀核酸特别有效。金属离子与蛋白质、核酸、有机酸、多肽等结合后常形成不溶性基体，它们有些是不可逆反应，特别是巯基。在使用时还要注意金属盐的加入引起的pH值变化不应与蛋白质的等电点相差过大。

9.4.2. 色层分离技术

色层分离法也称层析或色谱分离法；又因在精制过程中用的是液相洗脱剂，故也特称为液相色谱分离法。这是有效的分析和分离方法，可以分离一些化学性质十分接近的物质。

层析法包括一固定相(吸附剂相)和一流动相(洗脱剂相)，吸附在固定相中的各种溶质由于其与固定相的相对亲和力(包括吸附力、分配系数、分子尺度和形状等)不同，而引起在流动相中的移动速度不同，因而可通过分段收集洗脱液把它们分开。在必要情况还可用一个以上的洗脱剂把它们分开。

虽然层析法与吸附法有一定相同之处，如两者均需用吸附剂和洗脱剂，但在操作和应用上有很大的区别。吸附法是用洗脱剂将吸附在吸附柱中的各种溶质包括产物和有关杂质一起洗脱下来，以浓缩产物或去除杂质为主要目的；而层析法则是分别把吸附在柱上的有关组分逐一按亲和力弱与强先后加以洗脱并分别予以收集，因而有可能同时获得多个产品。

常用色层分离的类别见表12。

(1)凝胶层析 凝胶层析也称凝胶过滤、分子层析或排阻层析，因为当具有分子量不同的分子(溶质)的溶液通过具有一定孔隙度的凝胶网格时，小分子量的分子可因扩散作用缓慢地通过孔隙而随溶液排出，但大分子量的分子则被阻尼在凝胶层中或很难通过凝胶层。若能通过凝胶层的小分子不只一种，则因其通过时的速度不同，也可获得分离。凝胶分离还可用于脱盐和更换缓冲液。

目前商品凝胶颗粒大体上由4种材料制成，即葡聚糖(商品名Sephadex)、琼脂糖(商品名Sepharose，Biogel)、聚丙烯酰胺(商品名Bio-gel P)和多孔玻璃珠(商品名Bio-Glas)。它们都还带有不同的数码，分别代表可通过分子的分子量。数码愈大，表示可通过分子的分子量范围愈大，而允许操作压力和流量则愈小。

表 12　常用色层分离一览表

类别	原理	介　质	功　能　团	洗脱液	梯　度	洗脱顺序	应　用	评　价
凝胶层析	分子大小	葡聚糖、聚丙烯酰胺、琼脂糖	无，以填充空隙进行分离	缓冲液	不需	从小分子到大分子	胰岛素精制	低分辨，低容量
离子交换层析	电荷密度	葡聚糖、琼脂糖、纤维素、树脂	阳离子：氨基乙基(AE-)、二乙氨乙基(DEAE-)、季铵乙基(QAE-) 阴离子：磷酸盐、磺丙酸基(SP-)、羧甲基(CM-)	缓冲液	pH 值，离子强度	从低电荷到高电荷	蛋白质精制	较高分辨，高容量
亲和层析	特殊功能团	琼脂糖、纤维素、葡聚糖	特殊抗体、染料、肝素、外源凝集素、DNA 等	缓冲液	pH 值，离子强度	与功能团的作用强度	酶、抗体的精制	极高分辨
层析聚焦	等电点	琼脂糖	阴离子交换剂	限量的缓冲液	pH 值	从低等电点到高等电点	实验室用	高分辨
对流层析	分配系数	两互不溶溶剂	无	不互溶溶剂对			实验室用	新技术
正相层析	极性-非极性作用	二氧化硅	$-NH_2$，$-CN$	缓冲液或有机溶剂	增高溶剂的极性	从低极性到高极性	较小用于生化分离	
反相层析	非极性-极性作用	二氧化硅	C_{18}，C_8，C_4，C_2	缓冲液或有机溶剂	减小溶剂的极性	从高极性到低极性	蛋白质、多肽、抗生素精制	高分辨，较高容量

凝胶层析的优点是介质不吸附产物，且在缓冲液中操作，产物不易失活；缺点是操作压力受限制，压力太大会导致流量较小，因此其分离柱（也称过滤柱）的截面往往较大，柱的高径比约为 1。它一般作为多种层析操作的第一步。

(2) 离子交换层析　这是利用不同溶质的电荷密度的差异而进行分离的方法，在生化分离中应用较广。它的操作可分为二步，首先是把所有带不同电荷密度的溶质全部交换到交换剂上（上柱）；然后用不同 pH 值或能抗衡离子结合力的离子强度缓冲液逐一洗脱并分别收集其洗脱液。也可采用一种称为顶替洗脱 (displacement elution) 的方法进行洗脱，即在洗脱液中加入一种能与交换剂产生更强结合力的离子——梯度离子，使在洗脱时能把已吸附在交换剂上的离子按结合力由弱至强的顺序一一地洗脱下来。

所用的交换剂的基质一般有纤维素、葡聚糖、琼脂糖等软性材料，它们的亲水性强，但不能耐受大于 1MPa (10atm) 的压力。为此，现在有用丙烯酸、酚醛和环氧胺聚合物作为介质的交换剂，它们能受高压，甚至可用于高压液相色谱装置中。上述交换剂的交换容量约为 0.5～1.0mmol/g，具有较高的结合能力。

离子交换层析一般用于精制的前阶段，特别是在沉淀和吸附之后；必要时可在沉淀、吸附和凝胶过滤后再采用。

此法已大量用于人血浆的分离，如用 DEAE-Sepharose CL-6B 交换剂吸附脱盐的人血浆后，用 0.025mol/L 的醋酸钠在 pH 值 5.2 时洗脱，洗脱液中主要是免疫球蛋白，而在 pH 值 4.5 时主要是白蛋白。

(3) 正相层析与反相层析　这两种层析都是分配层析的扩展（正规的分配层析的固定相和流动相为两不互溶的液体），它是依赖于流动相与固定相之间分配系数的差异，也就是说它的分配作用是由于溶质分子在惰性介质（固定相，一般为二氧化硅细颗粒）上的功能团与洗脱液之间的溶解度不同所致。在正相层析中，二氧化硅骨架上的基团是高极性的，因而洗脱液（流动相）也必须是高极性溶剂。由于生物质一般不能经受高极性溶剂的接触，因而在生化分离中较少应用。

与正相层析相反，反相层析采用的是非极性功能团——通常是碳链与惰性骨架相结合的固定相，因而可用极性不高的缓冲液或有机溶剂作流动相。因此，反相层析在生物质的分离中使用很广。

作为固定相骨架的二氧化硅可制备得很坚硬和很细小（可小至 2μm），因而可使流动相在很高的压力（在分析系统中为 20MPa 即 200atm，在生产制备中为 6.8MPa 即 68atm）下均匀地通过。

二氧化硅颗粒上的极性或非极性基团是通过硅烷醇架桥共价结合上去。由于二氧化硅在高 pH 值时易被溶解，因此洗脱液的 pH 值限于在 2～7.5 的范围内。若采用氧化铝或刚性大孔聚合物作骨架时，洗脱剂可用于 pH 值 1～13 的范围中。流动相中含有甲醇、异丙醇、乙腈、

四氢呋喃等。洗脱程序与溶质的疏水性有关；在极性洗脱剂时，溶解度最小的最后洗出。

另有一种被称为疏水层析的，它使用的是疏水性吸附剂或是将疏水基团附着于亲水性介质如琼脂糖上。疏水基团包括烷基胺、芳基胺、烷基二胺等。洗脱液是硫酸盐、磷酸盐、柠檬酸盐等溶液。它与反相层析的区别是它的骨架上的疏水基团的密度较低，因而选择性较高，洗脱条件也较温和。

(4) 亲和层析 亲和层析可能是属于最强有力的层析技术，它是利用生物大分子与相应配基间的特殊、专一的亲和作用为基础的层析方法，可以在很稀、杂质很多的溶液中对目标产物进行分离。目前由于杂交瘤技术的发展，出现了为数众多的单克隆抗体，促进了亲和层析的发展。因为可以用含有目标产物的粗制品使小鼠产生免疫性，通过杂交瘤技术获得抗目标产物的单克隆抗体；把这种单抗作为配基与载体结合成为亲和层析的固定相，可选择性地分离溶液中的目标产物。这种亲和层析也可称为免疫亲和层析。

亲和系统的离解常数 K_D 可用式 (145) 表示：

$$S+L \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} LS;\ K_D=k_{-1}/k_1 \qquad (145)$$

K_D 值愈小，说明系统的亲和力愈强。抗生物素蛋白——生物素的 K_D 为 10^{-5}；外源凝集素——碳水化合物以及酶-底物的 K_D 为 $10^{-9}\sim10^{-12}$，但分配层析分配系数仅为 10^{-3} 左右。

用于亲和层析的载体必须是亲水性的，使非选择性的吸附尽量减少；它应具有开孔结构使配基能附着和进入，并有一定刚度。常用的载体是琼脂糖，它的羟基可与配基结合，但一般还是需通过功能团再与配基结合。若配基为蛋白质、多肽或氨基酸时，功能团可用氨基、羧基或硫羟基。

洗脱时应考虑配基的性质，若配基对产物是专一的，可用非选择性的洗脱剂；若配基为通用性的，如 NAD^+、$NADP^+$、ATP 等，则需用分级或连续梯度洗脱的方式，改变 pH 值、离子强度和溶剂极性等条件，以获得提纯的目标产物。若用亲和力很强的专一性亲和系统，产物不易洗脱时，可在洗脱剂中加入少量促溶剂，如尿素、胍盐、CNS^-、ClO_4^-、CCl_3COO^- 等以降低亲和力，但有时会引起产物的降解。

应该指出亲和层析中的配基是十分昂贵的，因此亲和层析法只在生产高价格产品中使用。

近来发现有些活性染料(主要是三嗪类染料)对某些生物质，如一些激酶、脱氢酶等具有亲和能力，因此可把上述染料结合于葡聚糖上作为亲和吸附和层析的介质。这种介质价格低廉、吸附量大、稳定性高、洗脱方便，但有染料脱落，会影响质量。

(5) 层析聚焦 这是一种与蛋白质等电点有关的层析方法。以琼脂糖为骨架的阴离子交换剂，并用一pH 值高于待分离蛋白质等电点的缓冲液使交换剂与之平衡；在加入待分离溶液并使其吸附在柱上后，用限量的多聚两性洗脱液进行洗脱。随着洗脱的进行，柱上各点的 pH 值逐渐下降；此时交换剂上带电荷的功能团本身也起着缓冲液的作用。当 pH 值下降至有关蛋白质的等电点时，该蛋白质将携带正电荷并从柱上被迁移下来。当然这些被迁移下来的蛋白质，一旦遇上 pH 值较高的部位时，又会与离子交换剂结合，但发展中的 pH 值梯度(此梯度逐渐向低 pH 值的方向发展)迟早会把它们再次迁移出去。以上过程沿着柱反复地进行，直至所有待分离蛋白质都在它的等电点时排出为止。

9.4.3. 电泳分离技术

电泳是利用带电荷溶质在直流电场中移动速度不同而将诸溶质加以分离的方法。溶质在电场中的迁移速度 v 为：

$$v=qE/6\pi\mu r \qquad (146)$$

式中 q——溶质粒子的电荷；

E——电场强度(单位距离的电位降)；

r——粒子半径；

μ——溶液粘度。

因不同蛋白质所具有的电荷和分子半径不同，因而在电场中的迁移速度不同。在调节溶液的 pH 值时，蛋白质的电荷量会有所变化，但当 pH 值等于其等电点时，其电荷量为零，在电场中不再移动，因此可利用电泳测定蛋白质的 pI 值。

若在蛋白质溶液中加入十二烷基磺酸钠(SDS)——一种表面活性剂，则蛋白质原有的电荷被 SDS 的电荷所掩盖，因而在电泳过程中不同蛋白质的迁移速度仅与其分子大小有关，可用以测定蛋白质的分子量。

电泳技术除了以上用途外，主要用来进行蛋白质、核酸、氨基酸、生物碱、有机酸等的检测分析。

现简要对区域(凝胶)电泳及等电聚焦介绍如下：

(1) 区域电泳 这是指在多孔介质中的电泳，是最常用的电泳方式。常用的介质有滤纸、醋酸纤维素、琼脂糖、聚丙烯酰胺等。由于凝胶的加入，既可以把液相的对流和扩散现象大为减少，又对溶质起着分子筛的作用，即溶质的迁移不但受溶质电荷大小的影响，也受其分子量大小的影响，因此能形成一系列紧密和清晰的区带。不同溶质的区带除了可用相应的普通显色剂显色外，还可用分辨力高的银镀显色、荧光显色、放射标记显色等技术。

(2) 等电聚焦 这是一种并不依赖溶质的淌度(单

位电场强度下的带电粒子的运动速度)差异的电泳，而是依靠电场中的两性缓冲剂的水解作用使在阳极到阴极间形成一从小到大的 pH 值梯度。当含不同电荷的蛋白质溶液缓慢地通过上述凝胶板时，不同的蛋白质就会在其各自等电点的 pH 值处凝集为区带。

9.4.4. 膜分离技术

现代的膜分离技术主要是指物质通过半透膜时因通透性的不同而获得分离的技术。所采用的膜大多是由合成聚合物制成的不对称膜，它由表层（起过滤作用）及支撑层（超增强作用）组成。表层的孔径较小，用作反渗透的约为 0.5～5nm；用作超滤的约为 2.5～100nm；用作微滤的约为 80nm～10μm。支撑层的孔径较大。膜的总厚度约为 0.2mm，因此表层厚度仅占$^{1}/_{10}$～$^{1}/_{1000}$。制造分离膜的聚合物有聚砜、聚碳酸酯、聚乙烯、聚四氟乙烯、聚脲、聚醚、聚酰亚胺、聚苯醚等，其中以聚砜用得最多，其使用温度可达 75℃，pH 值范围为 1～13。纤维素及其衍生物制成膜较普遍使用，但这种膜一般为均孔膜，使用温度不能超过 30℃，pH 值适用范围为 3～6。

截留分子量（MWCO）和透水率（水通量）是膜的两个重要使用指标。前者是指能达到 90%或 95%截留率时的溶质分子量；后者是在 25℃和 0.35MPa 条件下的纯水通量，以 $m^3/(m^2 \cdot d)$ 表示。一般用已知分子量的物质来测定截留分子量值，其截留率对分子量的曲线应是相当陡直的。另应注意溶液通量大大低于水通量，如蛋白质溶液的通量仅约为水通量的 1/10。

(1) 膜分离的类型　有如下 5 种。

a. 微滤（MF）　可截留 80nm～10μm 范围的粒子，操作压力为 0.1～0.5MPa。可用于澄清溶液、除菌和收集细胞。

b. 超滤(UF)　可截留分子量为 1000～1000000 的大分子，操作压力为 0.2～1MPa。主要用于大分子分离、浓缩、脱盐、去热原。

c. 反渗透　在高于溶液的渗透压情况下，通过反渗透膜将溶液中的溶质包括无机盐类截留在膜内，而水分压至膜外，操作压力为 1～15MPa。

d. 电渗析　用透水性的阴、阳离子交换膜（安装时阴、阳膜相互间隔）在电场梯度下，可将溶液中的阴、阳离子加以去除。主要用于制备去离子水，也可用来去除溶液中的无机盐类。

e. 电渗等电聚焦　这是利用两块非离子型透性膜把电渗池隔成三个区域，在中间区域通入含目标蛋白质的混合溶液以及 pH 值与其中目标蛋白质产物的等电点相同的缓冲液，而在两侧区域加入不同 pH 值的缓冲液和安上电极。当通以直流电后，pI 值较小的蛋白质即通过透性膜向正极区域迁移，而 pI 值较大的蛋白质则向负极区域迁移。图 37 为从混合蛋白质溶液中分离血红蛋白

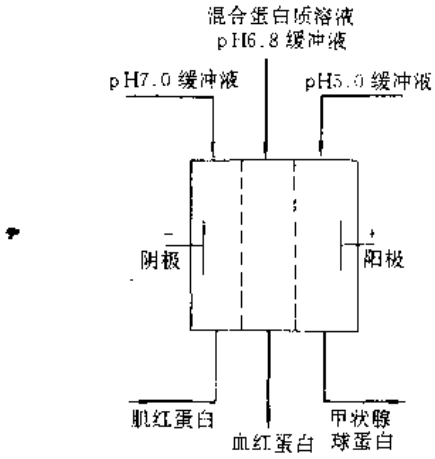


图 37　电渗等电聚焦示意图

的电渗等电聚焦装置的示意图。

(2) 膜分离装置　膜分离装置要求在单位体积中有较大的过滤面积；料液流动方向要尽可能与过滤面平行，以形成错流过滤；料液的流速要尽可能高一些，以增加剪切、减少浓差极化；还应考虑装卸、清洗的方便。

常用的装置见图 38。

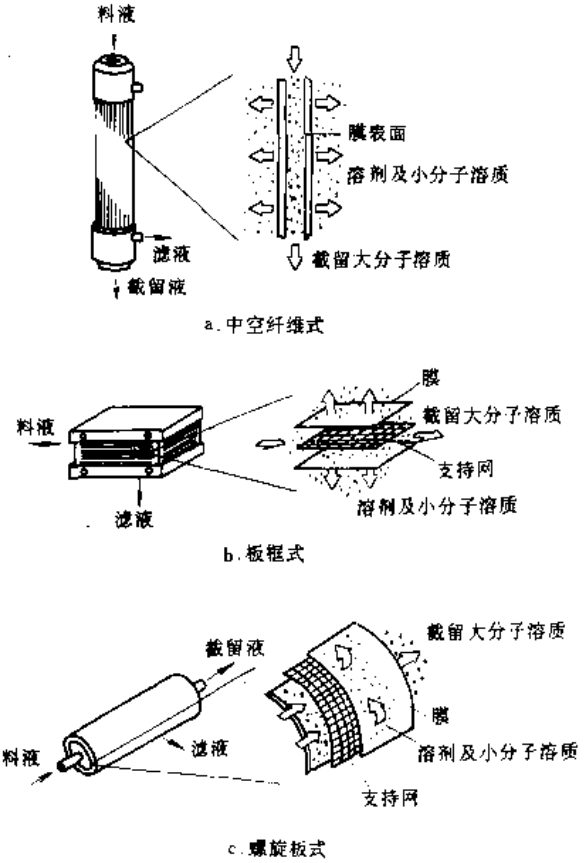


图 38　膜分离器

a. 中空纤维式　这是将滤膜制成中空纤维管，并把

它组合成管束，拉直后固定在套壳中。这种装置十分紧凑、使用方便，但清洗困难，也难以发现中空管的泄漏和断裂情况。

b. 平板式 它的结构有些类似于板框过滤机或板式换热器。一般是在两膜片间夹有丝网或波纹片并形成一过滤单元，溶液进入过滤单元后，滤液即通过两侧的膜流出。由于各过滤单元是平叠或竖叠在一起的，单元与单元间也夹有丝网或波纹片，这就成为相邻两单元的共同滤液出口。这种装置的优点是换膜或清洗方便。

c. 螺旋板式 它类似于螺旋板式换热器，是用膜和丝网相隔卷成螺旋卷后装于外壳而制成的。优缺点类似于中空纤维式。

d. 连续转筒式 这种装置（见图39）中有一安装在固定立式圆筒中的旋转圆筒，外筒的内壁和转筒的外壁均装有滤膜。料液从两筒间环隙进入而滤液则经过两侧的膜排出，截留液可从筒隙底部排出。因为料液在筒隙中处于高速运动状态，可使浓差极化现象大为减少。缺点是这种设备十分昂贵。

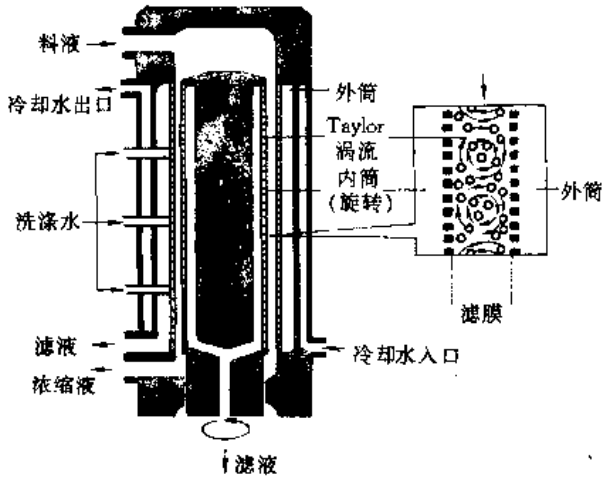


图39 连续转筒式膜分离器

(3) 影响膜分离的因素 其因素有以下4种。

a. 压力 膜分离时的滤液通量J，$m^3/(m^2 \cdot s)$为：

$$J=(\Delta P-\pi)/R_m \cdot \mu \qquad (147)$$

式中 ΔP——膜两侧压力差，Pa；

π——溶液的渗透压，Pa（在超滤和微滤时因溶质分子量大或为不溶性物质，π值可略而不计）；

R_m——阻力系数，1/m；

μ——滤液粘度，Pa·s。

因此说通量是随压差加大而增大，在过滤初期，J与ΔP是基本成直线关系的，但随着过滤时间的延长，膜上的溶质有所积累，使R_m值上升，若要维持一定的J值，ΔP应逐渐增大。

b. 流速与浓差极化 在膜过滤中，因溶质被截留在膜的内侧形成溶质凝胶而使膜表面的溶质浓度大于主流溶液中溶质的浓度，这样就形成溶质从膜到主流溶液的反扩散，这种现象即称为浓差极化。若以C_g表示膜面溶质凝胶的浓度，C_b表示主流溶液浓度，K_m表示传质系数（$K_m=D/\delta$），则溶质通量为：

$$J_c=K_m \ln (C_g/C_b) \qquad (148)$$

因为一旦在膜面上产生溶质凝胶后，C_g实际上是一常数，即溶质的饱和浓度，因此C_b恒小于C_g；C_b愈小，J_c值愈大。

流速的增大，可以减小凝胶层厚度而增加K_m值，J_c值愈大。

c. 温度 增大温度，可以降低液体的粘度和增大液体的扩散系数，因此说也是有利的。

d. 膜的污染 膜在使用中常因膜被污染而导致通量的下降。污染是溶质与膜间的吸附、静电吸引、沉淀等作用引起的，它严重影响膜的正常使用，必须加以处理。由于蛋白质吸附是污染的主因，因此在超滤时应使pH值离pI值较远；对盐类的沉淀引起的污染，一般可用低pH值溶液使之溶解，也可选择适当表面极性的膜以减少污染；若先用吸附力小的盐类对膜进行预处理也是有效的。对已污染的膜可用清水加大流速或进行脉冲、反冲等方式或借助超声波进行清洗；有时可用化学清洗剂，如蛋白酶、酸、碱、螯合剂、表面活性剂、氧化剂（过氧化氢、次氯酸钠等）以及强渗透性物质（磷酸盐、聚磷酸盐等）加以清洗。

最近还出现一种将超滤和亲和吸附相结合的操作，即先将游离配基加入混合溶液中使其与目标产物进行吸附，然后用超滤膜将产物-配基复合物与杂质加以分离，最后再用超滤技术将解吸后的产物和配基进行分离。

9.4.5. 区带离心技术

若将多种密度不同的物质一起在离心分离机中进行分离，则所有物质均将沉降至离心转鼓的内壁或离心试管的底部。虽然它们基本上是按着其密度大小依次排列，但要它们逐一分开还是十分困难的。但是，若能在转鼓（或离心试管）中事前装有一层（或一段）由惰性粘稠溶液构成、由浓度梯度而形成密度梯度的介质时，被分离的物质就会按其各自的密度停留在具有密度梯度介质溶液的相应“等密度区带”中，这就是所谓等密度区带离心。另有一种称为差速区带离心的，是因不同尺度的粒子在粘稠性密度梯度溶液（此溶液的最高密度应低于被分离粒子中的最低密度）中的沉降速度不同而分别在梯度溶

液中得到分离。应注意的是离心时间不能过长，否则所有粒子均将沉降至鼓壁或管底。

用于形成密度梯度溶液的介质应是惰性、耐灭菌，所得溶液具有一定粘度且易与被分离粒子分开。在差速区带离心分离中一般用非离子型梯度物质，最常用的是蔗糖溶液，还可用甘油、多糖、有机碘化物、硅酸、蛋白质等溶液。用于等密度梯度的则以离子型物质为主，最常用的是铯盐（氯化铯、硫酸铯、三氯醋酸铯、三氟醋酸铯等），也有用溴化钾、碘化钾、溴化钠、碘化钠、氯化铷、三氟醋酸铷等溶液。

形成密度梯度溶液的方法大致有两种，一是按从浓到稀的次序依次加入不同浓度的溶液，此方法主要用于离心试管；二是直接以一定浓度的密度梯度物质加入待分溶液中，让它们自行在离心场中形成密度梯度，此方法主要用于鼓式离心机。

存在于转鼓中的等密度区带溶液应连同区带中被分离产物，在转鼓运转时用可以定位的吸管将其吸出。在离心试管的情况下，则可以取出试管后用吸管将需要的区带溶液吸出。

用于大规模区带离心的离心机是特制的，一般类似于管式离心机，其分离因数应在 90000 左右，属超速离心机范畴。在转鼓（筒）上下均有旋转密封装置，可连续进料和出料（出料时适当降低转速）。另在转鼓（筒）中有一个十字形截面随筒转动的芯子，其作用是防止转鼓（筒）中的液体与鼓（筒）产生相对运动而破坏密度梯度。

区带离心常用于细胞器的分离，也用于蛋白质和核酸的分离。

9.4.6. 蒸发、结晶、干燥技术

由于这方面技术与一般化工生产相似，这里就不作介绍了（见蒸发；结晶；干燥）。

10. 生化工程的发展趋势

生化工程主要是为生物过程的开发和优化运行服务的。以往的生物过程主要属于工业生物技术的范围，从事医药、食品、轻工、化工产品的生产和进行三废的处理；所接触的大多是常规的微生物和酶及少量的重组微生物和动植物细胞。随着生物科学、生物技术以及其他科学技术的发展，并基于人们对目前存在的全球性的资源、能源和粮食的紧缺、人口的增多和生态环境的恶化的威胁，人们对生物技术寄于重望，并作为高新或重大科技领域之一进行研究开发。估计一些难关会逐渐攻破，一些新的与工业、农业、医药、环保、能源有关的生物过程会逐渐问世。目前，蛋白质工程（在深入了解蛋白质的结构与功能之间的关系和规律的基础上用人工的方法，主要是基因重组的方法获得新结构和新功能的蛋白质）、代谢工程（用基因工程手段使微生物赋以新的或延伸其代谢途径并从中获得新的产物；用在线检测和控制手段控制代谢过程的关键步骤也可属此范围）、转基因动植物（将外源基因注入动植物，使其改变性能和品质）、胚胎移植、切割技术（加快良种牲畜的生产）、基因治疗（用外源基因或蛋白治疗基因缺陷症）、可再生资源（renewable resources，特别是戊糖、半纤维素等）的利用等方面的研究已初见端倪或成效。生物塑料、生物表面活性剂已有小规模的生产。环境生物技术和生物农药正在向纵深发展。生物芯片、海洋生物技术（制取有效药物）、生物能源工程（制氢和生物电池）、活体生物反应器（利用动植物生产生长激素、药用蛋白等）等也均在研究中。为此，生化工程工作者要看到有关发展趋势和机遇，开拓新生物过程的研究与开发。

关于当前生化工程的研究方面大致如下。

（1）新型生物反应器的研究开发及相应培养、发酵技术的研究　面对提高劳动生产率、节约能源以及基因工程、杂交瘤技术和酶工程等新产品的投产，应研究开发一些大型、节能的发酵罐，适用于重组菌、动植物细胞培养和复杂酶反应的生物反应器以及特殊条件（如培养海藻需充分的光照）下适用的生物反应器。为了能在分批培养（发酵）中获得更多的细胞（产物），应积极开展流加、半连续、灌注等技术的研究和应用。此外，还应开展生物反应器中的混合、传递方面的研究以及生物反应器合理设计和放大的研究。

（2）新型分离方法和设备的研究开发　为了适应现代生物技术产品的生产，应加强对蛋白质、多肽产品的提取、纯化的研究开发。目前对上述产品的提取、纯化方法虽不少，但有的不够有效，有的只能用于实验室规模；对有关提取、纯化的原理还研究得不够深入，影响有关设备的设计放大。为此，在生物分离工程中尚有不少值得研究的课题。

（3）各种描述生物过程的数学模型的建立　有关数学模型的建立，将有利于过程的计算机的应用和优化控制的实施。数学模型的基础是对过程动力学的深入研究，并结合生物反应器的混合和传递性能进行宏观反应动力学的研究。在复杂的生物过程中建立经验模型也是行之有效的。

（4）生产过程的在线检测手段和控制方法的完善　这里要解决的是关键参数特别是有关细胞浓度以及培养基和产物浓度的在线检测或在线估计；关键控制参数的确定；在线控制策略的确定；数学模型的选择；输入信号的数字滤波；控制系统的硬件和软件的完善等问题。这方面的研究需要与工业控制工作者进行密切合作。

参考文献

[1] Elder, A. L. (ed.), "The History of Penicillin Production", in "Chem. Eng. Prog. Symp., Ser.", p. 66, New York, 1970.

[2] Sheecham, J. C., "The Enchanted Ring —— The Untold Story of Penicillin", MIT Press, Cambridge, MA, 1982.
[3] Schuler, M. L., Kargi, F., "Bioprocess Engineering —— Basic Concepts", Prantice Hall, New Jersey, 1992.
[4] Aiba, S., Humphrey, A. E., Millis, N. F., "Biochemical Engineering", 1st ed., Acad. Press, New York, 1964.
[5] Steel, R. (ed.), "Biochemical Engineering —— Unit Processes in Fermentation", Heywood, London, 1958.
[6] Weeb, F. C., "Biochemical Engineering", D. Van Nostrand, Torento, 1964.
[7] 同[4], 2nd ed., 1973.
[8] Bailey, J. E., Ollis, D. E., "Biochemical Engineering Fundamentals", 1st ed., McGraw-Hill, New York, 1977.
[9] Wang, D. I. C., Cooney, C. L., Demain, A. L., Dunnill, P., Humphrey, A. E., Lilly, M. P., "Fermentation and Enzyme Technology", John Wiley, New York, 1979.
[10] Stanburg, P., Whitaker, A., "Principles of Fermentation Technology", Pergamom, Oxford, 1984.
[11] 同[8], 2nd ed., 1986.
[12] Bungay, H. K., Belfort, G., "Advanced Biochemical Engineering", John Wiley, New York, 1987.
[13] Lee, J. M., "Biochemical Engineering", Prentice Hall, New Jersey, 1992.
[14] Rehm, H. J. et al., "Biotechnology", in Stephanopoulos, G. (ed.), "Bioprocessing", vol. 3, VCH, Weinhein, 1993.
[15] Schugerl, K., "Bioreaction Engineering", vol. 1, John Wiley, 1987.
[16] 俞俊棠、唐孝宣主编,《生物工艺学》,上、下册,华东化工学院出版社,1991～1992年。
[17] 俞俊棠主编,《抗生素生产设备》,化学工业出版社,北京,1982年。
[18] Prokop, A., Humphrey, A. E., in Bernardo, M. A. (ed.), "Disinfection", p. 61, Marcel Dekker, New York, 1970.
[19] 俞俊棠,抗生素,(3),1 (1976)。
[20] 陈国良、陈志宏,《细胞培养工程》,华东化工学院出版社,1992年。
[21] 合葉修一,永井史郎,"生物化学工学——反応速度論",科学技術社,金沢,1975.
[22] 山根恒夫,"生物反応工学",二版,産業図書社,東京,1991.
[23] Kono, T., *Biotech. Bioeng.*, **10**, 105 (1968).
[24] Monod, J., *Ann. Rev. Microbiol.*, **3**, 371 (1949).
[25] Tissier, G., *Rev. Sci. Paris*, **80**, 209 (1942).
[26] Moser, H., *Carnegie Inst. Pub.*, 614 (1958).
[27] Contois, D. E., *J. Gen. Microbiol.*, **21**, 40 (1959).
[28] Gaden, L. E., *J. Biochem. Microbiol. Tech. Eng.*, **1**, 403 (1959).
[29] Leudeking, R., Piret, E. C., *J. Biochem. Microbiol. Tech. Eng.*, **1**, 393 (1959).
[30] 俞俊棠、顾其卡、叶勤,《生物化学工程》,化学工业出版社,北京,1991年。
[31] Lim, H. C. et al., *Biotech. Bioeng.*, **19**, 425 (1977).
[32] Imanaka, T., Aiba, S., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 369 (1986).
[33] Cooper, N. S. et al., *J. Gen. Microbiol.*, **133**, 187 (1987).
[34] Atkinson, B., Mavituna, F., "Biochem. and Biotechnol. Handbook", chapt. 19, Nature Press, 1983.
[35a] 熊宗贵主编,《发酵工艺原理》,161页,医药科技出版社,上海,1995年。
[35b] Van't Riet, K., Tramper, J., "Basic Bioreactor Design", Marcel Dekker, New York, 1991.
[36] Asenjo, Juan A., Merchuk, Jose C., "Bioreactor System Design", Marcel Dekker, New York, 1995.
[37a] Chisti, M. Y., "Airlift Bioreactors", Elsevier, London, 1989.
[37b] 戴干策等,医药工程设计,**1**(5),(1992)。
[37c] Carrington, R. et al., "Proc 9th Intern. Biotech. Symp.,"p. 183, 1992.
[38a] Hu, W. S. et al., 同[37c], p. 223.
[38b] Michel, B. J., Miller, S. A., *AIChE J.*, **8**, 262 (1962).
[39] Botton, R. D. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 82 (1980).
[40] Calderbank, P. H., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **36**, 443 (1958).
[41] Richards, J. W. et al., *Progr. Ind. Microbiol.*, **3**, 143 (1961).
[42] Bhavaraju, S. M. et al., *AIChE J.*, **24**, 454 (1978).
[43] Popovic, M., Robinson, C. W., "Proc. 34th Canad. Chem. Eng. Conf.",
[44] Cooper, C. M. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 504 (1944).
[45] Fukuda, H. Y. et al., *J. Ferm. Tech.*, **46**, 829 (1968).
[46] 陆仕灿、黄世发、俞俊棠,化学反应工程及工艺,**1**(4),72(1989)。
[47] Taguchi, H., Humphrey, A. E., *J. Ferm. Tech.*, **46**, 823 (1968).
[48] Ogut, A., Hatch, R. T., *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 79 (1988).
[49] 叶勤、李友荣、俞俊棠,华东化工学院学报,(3),313 (1982)。
[50] Merchuck, J. C., "Fenabio-Biolatatina", Brasil, 1991.
[51] Chisti, M. Y., Moo-Young, M. et al., "Proc. Process Scale-Up & Mixing Conf.", p. 72, 1987.

[52] Bello, R. A. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 53(1985).
[53] Humphrey, A. E., "Proc. Asia-Pacific Biochem. Eng. Conf.", p. 1, Yokohama, 1992.
[54] 同[7], p. 196.
[55] 俞俊棠, 医药设计, (4), 26(1981)。
[56] Van't Riet, K., "Proc. 9th Intern. Biotech. Sypm.", p. 189, Crystal City, 1993.
[57] Blum, L. J., Coulet, P. R., "Biosensor Principles & Applications", Marcel Dekker, New York, 1991.
[58] Bastin, G., Dochain, D., "On-line Estimation & Adaptive Control of Bioreactors", Elsevier, London, 1990.
[59] Chose, T. K. (ed.), "Bioprocess Computations in Biotechnology", Ellis Horwood, 1990.
[60] Binbenet, J. J. et al., "Automatic Control of Food & Biological Processes", Elsevier, 1994.
[61] Verrall, M. S., Hudson, M. J., "Separations for Biotechnology", Ellis Horwood, Chichest, UK, 1987.
[62] Belter, P. A., Cussler, E. L., Hu, W., "Bioseparation —— Downstrain Processing for Biotechnology", John Wiley, New York, 1988.
[63] 冯万祥、赵伯龙等,《生化技术》,湖南科学技术出版社,长沙,1989 年。
[64] Asenjo, Juan A., "Separation Processes in Biotechnology", Marcel Dekker, New York, 1990.
[65] Weatherley, L. R., "Engineering Processes for Bioseparation", Butterworth-Heinemann, London, 1994.

shengwu jishu

生物技术 Biotechnology

孙志浩　江苏雀微生物研究所
张启先　中国科学院微生物研究所
焦瑞身　中国科学院上海植物生理研究所

1. 总论 …… 371
1.1. 生物技术的定义 …… 371
1.2. 生物技术的发展历程 …… 371
1.3. 生物技术的内含 …… 373
2. 基因重组技术 …… 373
2.1. 概述 …… 373
2.2. 载体 …… 374
2.2.1. 质粒载体 …… 374
2.2.2. 噬菌体载体 …… 375
2.2.3. 其他载体 …… 375
2.3. 限制性核酸内切酶和连接酶 …… 375
2.3.1. 限制性核酸内切酶 …… 375
2.3.2. 连接酶 …… 376
2.3.3. 其他工具酶 …… 376
2.4. 目的基因 …… 376
2.4.1. 人工合成法 …… 377
2.4.2. 反转录法 …… 377
2.4.3. 鸟枪法 …… 377
2.4.4. 分子杂交法 …… 377
2.5. 宿主和转化 …… 377
2.5.1. 大肠杆菌宿主系统 …… 377
2.5.2. 枯草芽孢杆菌宿主系统 …… 378
2.5.3. 酵母宿主系统 …… 378
2.6. 基因的表达和调控 …… 378
3. 细胞融合技术 …… 379
3.1. 概述 …… 379
3.2. 细胞融合的基本技术 …… 379
3.2.1. 融合亲株的选择及原生质体制备 …… 380
3.2.2. 促融因子 …… 380
3.2.3. 融合子的检出与再生 …… 380
3.3. 细胞融合实例 …… 381
3.3.1. 动物细胞融合 …… 381
3.3.2. 植物细胞原生质体融合 …… 381
3.3.3. 微生物细胞原生质体融合 …… 381
3.4. 细胞融合技术的应用 …… 382
3.4.1. 基因定位 …… 382
3.4.2. 体细胞杂种的致瘤性分析 …… 382
3.4.3. 遗传缺陷的基因互补 …… 383
3.4.4. B淋巴细胞杂交瘤和单克隆抗体 …… 383
3.4.5. T淋巴细胞杂交瘤和淋巴因子 …… 383
3.4.6. 通过细胞杂交获得优良杂种植株 …… 383
3.4.7. 微生物工业菌株改良 …… 383
4. 动物细胞大规模培养技术 …… 384
4.1. 概述 …… 384
4.1.1. 定义 …… 384
4.1.2. 研究历史 …… 384
4.2. 动物细胞营养及培养基 …… 384
4.2.1. 动物细胞营养需求 …… 384
4.2.2. 动物细胞培养基组成及配制原则 …… 385
4.3. 动物细胞的大规模培养 …… 385
4.3.1. 培养基 …… 385
4.3.2. 培养方法 …… 385
4.3.3. 培养条件控制 …… 386
4.3.4. 培养物污染的预防 …… 387
4.4. 动物细胞大规模培养的应用 …… 387
4.4.1. 生产药物 …… 387
4.4.2. 应用实例 …… 387
5. 植物细胞大规模培养技术 …… 387
5.1. 概述 …… 387
5.1.1. 定义 …… 387
5.1.2. 研究历史 …… 388
5.2. 植物细胞营养及培养基 …… 388
5.2.1. 植物细胞营养需求 …… 388
5.2.2. 植物细胞培养基组成及配制原则 …… 388
5.3. 植物细胞大规模培养 …… 388
5.3.1. 培养基 …… 388

5.3.2. 培养方法 …… 389
5.3.3. 影响细胞培养因素 …… 389
5.4. 植物细胞大规模培养新技术 …… 391
5.4.1. 发状根培养技术 …… 391
5.4.2. 两相培养技术 …… 391
5.5. 植物细胞大规模培养技术的应用 …… 391
5.5.1. 植物细胞生产 …… 392
5.5.2. 初级及次级代谢产物 …… 392
5.5.3. 生物转化 …… 392
5.5.4. 应用实例 …… 392
6. 基因重组微生物的培养技术 …… 392
6.1. 概述 …… 392
6.2. 基因重组工程菌的生物安全性问题 …… 393
6.2.1. 安全防护基本要求 …… 393
6.2.2. 基因重组工程菌外漏的防止措施 …… 393
6.3. 基因重组工程菌的稳定性问题 …… 394
6.3.1. 工程菌不稳定性的表现 …… 394
6.3.2. 引起工程菌不稳定性的一些因素及对策 … 394
6.4. 基因重组工程菌的培养条件控制 …… 394
6.4.1. 培养基 …… 395
6.4.2. 培养温度 …… 395
6.4.3. 菌体比生长速率 …… 395
6.4.4. 控制基因过量表达 …… 396
6.5. 应用实例 …… 396
7. 酶工程 …… 396
8. 生物反应器 …… 397
8.1. 概述 …… 397
8.2. 生物反应器的特点和类型 …… 397
8.2.1. 特点 …… 397
8.2.2. 类型 …… 398
8.3. 细胞反应器 …… 398
8.3.1. 发酵罐 …… 398
8.3.2. 植物细胞培养装置 …… 399
8.3.3. 动物细胞培养装置 …… 399
8.4. 酶及固定化酶反应器 …… 400
8.4.1. 膜反应器 …… 400
8.4.2. 液固反应器 …… 401
8.4.3. 气液固三相反应器 …… 401
8.5. 新型生物反应器的开发 …… 401
8.5.1. 多酶反应器 …… 401
8.5.2. 两相或多相反应器 …… 401
8.5.3. 组合反应器 …… 402
8.6. 生物反应器类型的选择 …… 402
9. 生物传感器 …… 402
9.1. 概述 …… 402
9.1.1. 定义和研究历史 …… 402
9.1.2. 基本组成 …… 403
9.1.3. 特点 …… 403
9.1.4. 分类 …… 403
9.2. 酶电极 …… 403
9.2.1. 结构 …… 403
9.2.2. 分类 …… 404
9.2.3. 应用实例 …… 404
9.3. 微生物电极 …… 404
9.3.1. 结构 …… 404
9.3.2. 分类 …… 404
9.3.3. 实例 …… 404
9.4. 免疫传感器 …… 405
9.4.1. 结构 …… 405
9.4.2. 分类 …… 405
9.4.3. 应用实例 …… 405
9.5. 组织电极与细胞器传感器 …… 406
9.5.1. 结构 …… 406
9.5.2. 分类 …… 406
9.5.3. 应用实例 …… 406
9.6. 新型生物传感器的研究开发 …… 407
9.7. 生物传感器的应用 …… 407
9.7.1. 在临床医学中的应用 …… 407
9.7.2. 在食品发酵工业中的应用 …… 407
9.7.3. 在环境监测中的应用 …… 408
10. 生物技术产物的分离和精制 …… 408
10.1. 概述 …… 408
10.1.1. 分离的特点 …… 408
10.1.2. 精制的一般工艺过程 …… 408
10.2. 发酵液的预处理和固液分离 …… 409
10.2.1. 预处理 …… 409
10.2.2. 固液分离 …… 409
10.3. 细胞破碎及其碎片分离 …… 409
10.3.1. 细胞破碎方法 …… 409
10.3.2. 细胞碎片分离 …… 410
10.4. 产物分离提取 …… 410
10.4.1. 沉淀法 …… 410
10.4.2. 溶剂萃取法 …… 410
10.4.3. 两水相萃取法 …… 411
10.4.4. 膜分离法 …… 411
10.4.5. 吸附法 …… 412
10.4.6. 离子交换法 …… 412
10.5. 产物精制 …… 413
10.5.1. 色谱分离法 …… 413
10.5.2. 结晶法 …… 413
10.6. 成品加工 …… 414
10.6.1. 浓缩 …… 414
10.6.2. 无菌过滤和去热原 …… 414
10.6.3. 干燥 …… 414

11.　蛋白质工程 …… 414
11.1.　概述 …… 414
11.2.　蛋白质工程的研究方法 …… 414
11.2.1.　蛋白质工程程序 …… 414
11.2.2.　蛋白质工程方法 …… 415
11.3.　应用和发展前景 …… 416
11.3.1.　蛋白质结构与功能的理论研究 …… 416
11.3.2.　工业酶的改造 …… 416
11.3.3.　工业用蛋白质的重建 …… 417
12.　糖工程 …… 417
12.1.　概述 …… 417
12.1.1.　糖链及糖缀合物 …… 417
12.1.2.　糖工程的兴起及其技术背景 …… 418
12.2.　糖工程的现状 …… 420
12.2.1.　糖工程的内容框架 …… 420
12.2.2.　糖工程的现状 …… 420
12.3.　糖工程的应用领域 …… 421
12.3.1.　寡糖的应用 …… 421
12.3.2.　糖蛋白的应用 …… 421
12.3.3.　糖脂的应用 …… 422
12.3.4.　蛋白多糖的应用 …… 422
基本参考文献 …… 422

1.　总　论

生命科学、信息科学和材料科学被称为现代科学的三大前沿学科。以生命科学为基础的又居于生命科学技术前沿的生物技术，已为当今世界各国共认为一种高技术。它是当代六大高技术领域，即生物技术、信息技术、新材料技术、新能源技术、空间技术和海洋技术等之一，且居于首位。生物技术的科学基础是生命科学，但它又是一个广泛的领域，是多学科的综合体系，是一个五彩缤纷的世界，也是神秘而令人向往的世界。本文将和读者一道去领略它的神秘之处，去共享科学家揭开神秘面纱后的欢乐，体验探索者在突破障碍时所付出的艰辛，扫描多彩生物技术世界的昨天、今天和明天。

1.1.　生物技术的定义

生物技术译自英语 biotechnology，有人把它译为“生物工程”，也有人称作“生物工艺学”。对它的理解也是诸子百家，说法不一。有人说，生物技术就是基因工程，有人则认为发酵工程和酶工程是生物技术的主体。这些说法，未免失之偏颇。生物技术这一术语较科学的定义是，它是一门应用生命科学和工程学的原理来加工生物材料或利用生物体及其制备物来加工原料，以提供所需产品或社会服务的综合性科学技术。按照这个定义，生物技术既包括 20 世纪 70 年代发展起来的基因重组技术和细胞融合技术，也包含曾为人类创造众多产品的发酵工程和酶工程技术。“服务”一词，意思也很广泛，当前主要指消除环境污染，它所产生的直接效果是社会效益。

生物技术作为一门应用科学，它植根于基础学科的土壤之中，与微生物学、遗传学、分子生物学、细胞生物学、生物化学、化学、物理学、数学等学科密切相关，它的形成与发展又依赖于化学工程学、电子学、计算机科学、材料科学等学科的发展。它既反映基础学科的最新成果，也充分体现工程科学发展所开拓出来的新技术和新工艺。图 1 生物工程基础和应用示意图可以概括生物技术定义中所包含的全部内容。

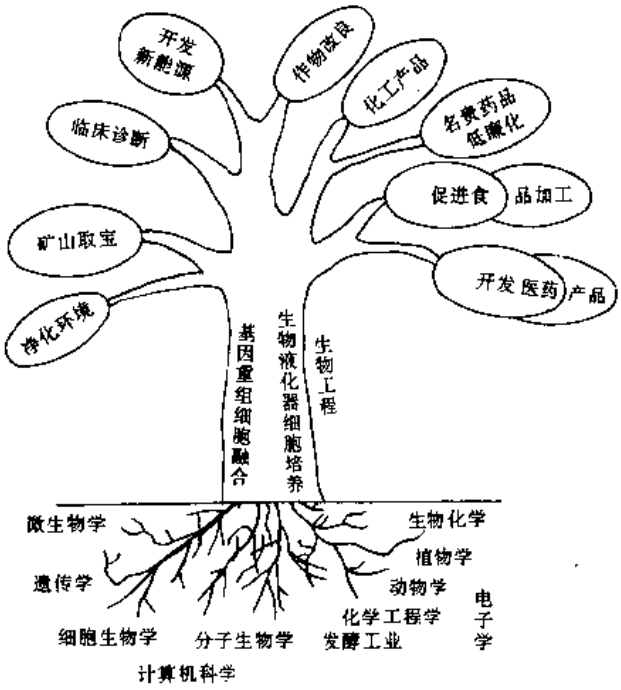


图 1　生物工程的基础和应用示意图

1.2.　生物技术的发展历程

虽然远在公元前 2000 多年前，人类就知道借助于传统的微生物发酵过程来生产葡萄酒、酒、醋、酱、奶酪等食品，并且可以凭借经验将这些过程控制和完善到惊人的程度。但是，我们的祖先无法知道这些过程的本质。人们真正认识这些过程的基本原理、工艺过程及物质变化也只是近 100 余年的事。而法国科学家巴斯德（Pasteur）则是近代生物技术的奠基人。他首先创建了发酵原理。

17 世纪中后期，荷兰商人莱文胡克（Antony Van

Leeuwenhoek）用自制的能够放大200～300倍的显微镜发现了污水、牙垢和腐败的有机物中存在着微小生物。他的发现为生物界增添了一个新领域。今天我们所知道的原生动物、藻类、细菌、酵母都是在300多年前由莱文胡克最先描述的。为此，他在微生物学史上占有显赫的地位。后来，在1818年埃克斯莱本（Erxleben）证明酵母能引起发酵，1838年，迈恩（Meyen）正式推荐命名葡萄酒酵母为 *Saccharomyces*。

到了19世纪中叶，在法国经济中占重要地位的葡萄酒酿造业遇到了麻烦，发生酒变质的严重危害。酿造业主纷纷祈求巴斯德来解决这一危害。作为化学家的巴斯德经过一系列杰出的实验后发现，原来所进行的酒精发酵，部分地为另一发酵过程所代替，那就是糖部分地转变成了乳酸。同时，他用显微镜在变质酒中找到了和酵母形态不一样的杆状或球形生物体，巴斯德当时称为“活跃因子”或新的“酵母”。这就是今天已知的乳酸杆菌。巴斯德以此为契机，从1857年到1876年，对发酵作用的原理进行近20余年的研究。受过化学家训练的巴斯德以其杰出的研究实践所得出的科学结论说服了当时所盛行的所谓“自然发生学说”，他认为，一切发酵过程都是微生物作用的结果。发酵是没有空气的生命过程。微生物是引起变化的作用者。他利用这种“发酵是生命过程”的理论，解释了葡萄酒和啤酒酸败的本质，同时，又在解决酸败问题的过程中创建了一直应用至今的巴斯德灭菌法。巴斯德的发现不仅对以前的发酵食品加工过程给以科学的解释，也为以后新的发酵过程的发现提供了理论基础，促进生物学原理与工程学原理相结合。因此，有人将巴斯德誉为生物工程之父。

由于巴斯德的杰出实验和德国人科赫（Koch）的纯培养技术，使得微生物工业摆脱了困境，从朦胧走向觉醒。20世纪初，丙酮、丁醇发酵生产的工业化则是巴斯德理论和纯培养技术的大规模实践。它的意义是微生物工业中首次采用纯菌大量培养技术，它成功地在培养体系中排除其他有害微生物的存在，而且它是第一个进行大规模工业生产的有控制的发酵工艺过程。尽管这种“排除”和现在所说的无菌操作还有距离，这里所说的大量纯培养技术和现在的培养技术也不能相提并论，它依然还停留在厌氧发酵阶段。但是在20世纪初，这是相当进步的生物技术。是真正意义上的生物技术的第一阶段。

以青霉素工业生产为标志的深层通气培养法的建立是生物技术发展史上的又一次新飞跃。也是生物技术进入了第二阶段。

1929年，英国科学家弗莱明（Fleming）在污染了霉菌的细菌平板上观察到霉菌菌落周围有细菌抑制圈，由于这种霉菌是青霉菌，因此，弗莱明把这种抑制细菌生长的分泌物叫青霉素。发现者用此粗制品证实，它对许多格兰氏阴性菌有抑制作用，并在人眼疾病上获得局部治疗成功。由于当时条件的限制，此项工作无法继续。10年以后，第二次世界大战的战火燃遍欧亚大陆，大量的伤病员和战争受伤者急需治疗。1941年亚伯拉罕（Abraham）及其同事又重新恢复弗莱明的工作，并取得了戏剧性的成功。他们除研究点青霉（*Penicillum notatum*）的抗生原理，还提纯了青霉素，并证实它没有毒副作用，能抗许多种细菌。此时，英国已战火弥漫，无法试制。身处大战后方的美国承担了青霉素的试制任务。1942年正式实现了青霉素的工业化生产，青霉素治疗效果之佳，超出了所有人的预料。这一惊人成就不仅给当时在战争和疾病的死亡线上的挣扎者带来了生存的希望，也激起了科学家和企业家探索新抗生素的欲望，2年后，世界上第二个抗生素链霉素就诞生了。

今天回顾这段往事，兴趣不仅仅在于青霉素的工业化生产会给千百万患者和伤者带来福音，更重要的是，作为当时生物技术核心的发酵工程已从昔日以厌氧发酵为主的工艺跃入好氧发酵，即深层通气发酵工艺。这就意味着围绕深层通气发酵，需要有一整套的与之相适应的工艺和工程技术。例如，大量无菌空气的制备技术、无菌操作技术、无菌取样技术、产品分离提纯技术、发酵罐无菌系统管理技术、设备的设计和加工技术等。这是生物技术一次划时代的飞跃。可以说，以青霉素生产为代表的深层通气培养技术是近代发酵工业的奠基石。此后50余年，生物技术产业蓬勃发展，抗生素工业、氨基酸工业、有机酸工业、酶制剂工业、微生物多糖工业、酵母工业乃至最近的动植物细胞大量培养生产各类新型药物。凡此种种，都没有离开半个世纪前所确立的基本操作技术，只是技术水平的提高、生产效率的增加，而没有质的飞跃。

基因重组技术的发明和细胞融合技术的建立是生物技术发展的第二个里程碑。

作为基因工程早期的成功实验是1972年伯格（Berg）发表的。他成功地将病毒SV40和大肠杆菌λ-噬菌体DNA在试管内连接。同年，凯泽（Kaiser）将2个分子的P_{22}噬菌体DNA用酶连接成功。1973年，美国斯坦福大学的科恩（Cohen）和加利福尼亚大学的博耶（Boyer）将含有特定基因的DNA通过内切酶和连接酶连接到质粒上，并在大肠杆菌内表达成功。并获得了第一个基因重组技术专利。他们的成功开创了生物技术的新纪元。

1975年克勒（Köhler）和米尔施泰因（Milstein）将淋巴细胞和肿瘤细胞融合，形成产生单克隆抗体的杂交瘤细胞。这一成功，使得日本冈田善雄博士在1957年发现的动物细胞融合现象走向了实用化阶段。

十几年来，一个以基因工程为核心的新生物技术浪潮席卷了整个世界。有远见卓识的企业家和科学家紧密结合，进行风险投资，肩负开发和营利双重目的的生物技术公司相继建立，各种基因工程药物、各类细胞因子、各

色单克隆抗体等也陆续进入市场，转基因植物、转基因动物正在以不同形式改变人类的生活环境，丰富人类的生活。生物技术作为20世纪后半期迅速发展起来的一个高技术领域，正以独领风骚之势跨入21世纪。

1.3. 生物技术的内含

按照生物技术的定义和发展现状，以及生物技术的应用领域和生物技术产业的状况，可以用图2来概括生物技术所包含的基本内容和技术领域，以及这些技术和应用领域的关系。

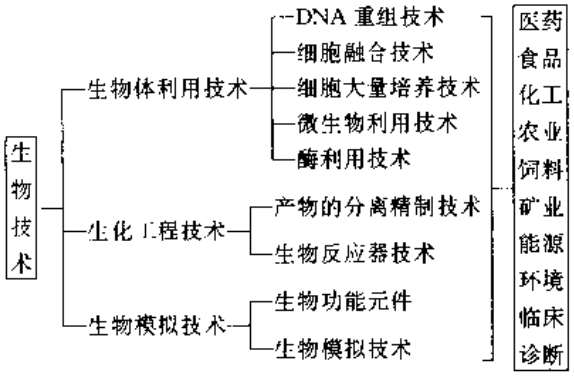


图 2　生物技术的技术领域和应用领域

从图中看出，生物技术所涉及的技术领域如下。

(1) DNA 重组技术　也称基因工程。它是现代生物技术的核心技术，利用这一技术可以赋予生物体某些特殊功能或加工构建成具有新性状的生物体。当今好多生物技术产业的兴起，如基因工程药物产业、转基因植物及转基因动物产业等都依赖于这项技术的发展。

(2) 细胞融合技术　这里讲的融合技术是不同种生物细胞间的融合。例如，两种不同动物细胞融合所形成的杂交瘤，经克隆化可以用来生产单克隆抗体；两种不同种的植物细胞或微生物细胞经融合所形成的细胞块或融合细胞，培养生长或分化后，可以产生具有新性状的植物新品种或具有新功能的新菌种。它是继 DNA 重组技术后生物技术的又一重大技术突破。

(3) 细胞大量培养技术　它主要是指基因重组微生物细胞的大量培养、植物细胞的大量培养和动物细胞的大量培养。这3种细胞的培养都有别于传统的微生物发酵过程。它们对生物反应器的型式、培养过程的控制、培养基的组成及过程管理等都有独特的技术要求。它是现代生物技术走向产业化的关键技术之一。

(4) 生化工程技术　这里包括生物反应器和产物的分离提纯两大技术。生物反应器包括用于不同类型细胞培养用的反应器和用于酶催化反应的酶反应器等。就其技术内容而言，它涉及到反应器的型式、物质传递、热量传递、氧传递，以及过程放大和优化控制等。是生物技术产业化的中心环节。分离精制技术，也就是习惯上常说的下游技术(down-stream process)，它包括细胞的分离、细胞破碎、产物分离提纯、浓缩、结晶、干燥等技术，它直接关系到产品的生产成本和产品质量。是生物技术产品能否市场化的关键之一。

(5) 生物功能元件和模拟技术　它包括蛋白质的人工修饰即蛋白质工程、DNA 的人工合成、生物膜的人工合成、生物传感器、生物芯片、生物电子计算机等。它将突破传统的、直观的模拟，而是在分子水平搞清生命的内在规律，在新层次、新高度上模拟。它将对人类的文明产生难以估量的影响。

(6) 非基因操作型的生物体直接利用技术　现在的发酵工业技术及酶利用技术，即发酵工程和酶工程就是属于这一类，它依然是当前生物技术产业的主体，是急待用现代生物技术进行改造的重点。

生物技术的应用领域相当广泛，它不但在传统和近代生物技术产业的改造中发挥着巨大的作用，而且，在现代生物技术产业的形成与发展上也推波助澜。诸如基因工程药物、单克隆抗体、基因治疗、抗逆抗病虫害植物新品种、转基因动物等无不闪烁着生物技术的光辉。现在，生物技术已开始超越陆地，走向海洋，奔向宇宙。随着生物技术的发展，为向海洋索宝、净化宇宙空间提供了可能。21世纪，生物技术将为解决人类健康、提供食品和解决环境问题等三大课题作出贡献。

2. 基因重组技术

2.1. 概　述

基因重组技术(gene recombinant technology)，现在也称为 DNA 重组技术(DNA recombinant techno logy)，国内都称作基因工程(gene engineering)，原来译作遗传工程(genetic engineering)。它的含义是指按照人们的意志，将生物体的遗传信息 DNA 按照某种特定的设计进行体外剪切，然后再和载体拼接，形成重组 DNA，转入另一生物体内进行表达、分泌，以获得人们所期望的高效益的产物。由于基因重组技术的建立，使人们有可能按照自己的意志去改造或加工生物体，打破了种间的界限。因此，人们就可以利用这种技术，按照高效益、高效率的原则，来生产原来难以获得的生物产品，产生具有新的特殊性能的生物体，服务于社会，造福于人类。正因为它的意义重大而深远，有人将基因重组技术的建立誉为生物技术发展史上的第三个里程碑。

基因重组技术是飞速发展的生物技术中的核心技术之一，从建立到现在已经历了四分之一世纪的发展历程。正如总论中所述，1973 年，科恩（Cohen）和博耶(Boyer)首创的基因操作技术开创了生物技术的新纪元，并宣告了基因工程的诞生（见基因工程）。

近25年来，基因重组技术已取得了突飞猛进的发展。DNA碱基序列的测定技术，DNA的合成技术，DNA扩增技术，基因表达的调节，表达产物的分泌，载体的开发等都已初步形成了一套较为完整的技术体系。迄今为止，用基因重组技术产生的药物已达340种以上，已成为临床使用的基因工程药有10余种，进入临床试验的药物有350种左右。异种基因在微生物中的表达、动物基因工程、植物基因工程都取得了长足进步，转基因动物、转基因植物品种如雨后春笋般地遍布发达国家和中华大地。作为支撑基因工程发展的各种DNA限制性内切酶、DNA修饰酶的开发也有了很大突破。现在已发现的内切酶可达600种以上，已生产和销售的DNA修饰酶约有100种左右。可以说，昔日神秘的基因重组技术已成为当今加工生物体、增加生物体新功能的重要常规手段。

2.2. 载 体

在进行基因操作时，为了将目的基因片断转入受体菌内，并能保持稳定和增殖，必须有一种基因的运载工具，那就是载体（vector）。所谓载体是指小分子的复制子，它与目的基因相连，构成重组质粒，并用转化的方法转入受体菌内，使受体菌表达出目的基因的性状。载体本身也是DNA分子（详见基因工程）。

作为用于基因工程中的载体必须符合下列条件：

（1）寄生在适当的寄主细胞中，能在其中复制，还能完全保持必要的遗传信息。

（2）在与复制无关的部分，具有可以插入外来DNA片断的部位，例如具有限制性内切酶的切口。

（3）至少有一个易检测含载体细胞的遗传标记，如果可能的话，要能方便地辨认插入了外来DNA片断的重组体。

除此以外，所用载体最好还能具备下列条件。

（1）分子量小，不具有不必要的遗传信息，负载外来DNA的能力大。

（2）对某些限制性内切酶来说，只有一个切点，并在酶作用后不影响其自我复制能力。

（3）有很广泛的寄主范围。

（4）具有表达外源基因所必需的转录和翻译装置。

符合上述要求的载体一般有质粒、病毒（包括噬菌体）和线粒体DNA（mitochodria DNA）。

2.2.1. 质粒载体

质粒是染色体外能够独立进行自我复制的共价闭合双链DNA。它在细菌中分布较广，与一些细菌的结合作用和细菌产生的毒素有关，也与对抗生素和重金属的抗性、对有毒物质降解和一些病原菌的致病性有关。用于基因工程的质粒有3个特征，即分子量小，拷贝数多；使宿主细胞具有快速的选择标记；具有多个限制性核酸内切酶的单个酶切位点。大肠杆菌、枯草杆菌、放线菌和酵母菌都有各自系统的质粒，现将各类菌中常用的质粒列于表1～表3。

表1 *Escherichia cali* 中部分常用质粒载体

质 粒	大小 Md	拷贝数	选择标记	单切点的酶
COLE1	4.2	16	Calicin E1 immunity	EcoR1, Sma 1, Xma 1
*p*CRI	8.7	16	Km^r, EI imm	EcoR I, Hind Ⅲ, Sal I
pMB_9	3.5	60	Tc^r, EI imm	EcoR I, Hind Ⅲ, BamH I, Sal I
pBR_{313}	5.8	60	Tc^r, Ap^r	EcoR I, Hind Ⅲ, BamH I, Sal I
pBR_{322}	2.6	60	Tc^r, Ap^r	EcoR I, Hind Ⅲ, BamH I, Sal I
pSC_{101}	5.8	5	Tc^r	EcoR I
$pACYC_{184}$	2.6	16	Tc^r, Cm^r	EcoR I, Hind Ⅲ, BamH I, Sal I

注：1d＝1u＝1.660540×10^{-27}kg。

表2 *Bacillus subtilis* 系统中常用质粒载体

质 粒	大小 Md	选择标记	单切点的酶
pC_{194}	2.8	Cm^r	Bgl I, Hae Ⅲ, Hind Ⅲ, Hpa I, Hpa Ⅱ
pUB_{110}	3.0	Km^r	BamH I, Bgl I, EcoR I, Tac I, Xba I
pBD_{64}	3.2	Km^r, Cm^r	BamH I, Bgl Ⅱ, EcoR I, Tac I, Xba I

注：1d＝1u＝1.660540×10^{-27}kg。

表3 放线菌中与抗生素产生有关的质粒

质 粒	产 生 菌	产生的抗生素
SCP1	天蓝色链霉菌（*Streptomyces coelicolor*）	次甲基霉素A
SCP2	天蓝色链霉菌（*S. coelicolor*）	灰链菌素A，B. Amrumycin
"Otc"	龟裂链霉菌（*S. rimosus*）	土霉素
CPP	委内瑞拉链霉菌（*S. venezuelae*）	氯霉素
PSK1, PSK2	春日链霉菌（*S. kasugaensis*）	春日霉素
SQP1	庆丰霉素链霉菌（*S. qinfeng myceticus*）	庆丰霉素

在许多放线菌中都已发现质粒，至少有40种质粒可被内切酶打开，但其中大多数质粒功能不明，也不具备选择标记，即所谓隐蔽质粒。这里将几种与某些抗生素产生有关的质粒列在表3中。

酵母基因工程用载体一般都利用穿梭质粒（shuttle plasmid）。因为酵母中的2μm 质粒没有明显的筛选标记，虽然酵母细胞中质粒的拷贝数多达60个，但相对细胞中的总核酸量来说，质粒核酸所占比例极少。因此，常与大肠杆菌 *E. coli* 中的质粒进行重组，构建穿梭质粒，便于大量制备、修饰和改造。

常用的质粒有5类，即整合形载体（Ylp 系）、复制型载体（YRp 系）、附加体型载体（YEp 系）、微小染色体型（YCp 系）、线粒体型载体（YRmp 系），详见表4。

表 4　酵母基因工程中常用的几种载体类型

载体类型	复制区来源	稳定性	拷贝数	基本特点
YIp(YIp1)	无	稳定	1	与酵母染色体 DNA 重组而存活
YRp(YRp7)	ars	不稳	5～10	易与染色体上复制起始区重组
YEp(YEp13)	2μ	较稳	50～100	易与2μ 质粒部分重组，但拷贝数高
YCp(YCp738)	CEN	稳定		与染色体上的着丝粒重组，形成微小染色体
YRmp	线粒体	不稳	1～10	不稳定

2.2.2.　噬菌体载体

噬菌体也是基因工程中经常使用的载体。在大肠杆菌基因工程系统中常用的有 λ-噬菌体、M13噬菌体、fd 噬菌体等。在枯草杆菌基因工程系统中有 φ3T 等。其中 λ-噬菌体是人们非常熟悉的应用得最广的噬菌体载体。它是一种温和的噬菌体，在宿主中可处于溶源状态，即整合在寄主染色体 DNA 上，也可组装成噬菌体颗粒，处于溶菌状态。它的某些部位以外源基因代替时，仍能形成完整的噬菌体颗粒；甚至可以和质粒组合在一起；它的装载量较大，有时甚至可大到40kb（千碱基）左右；在 DNA 外裹以包装蛋白，仍能装配成噬菌体颗粒，并具有一般质粒的复制特性和抗性标记。部分 λ-噬菌体载体列于表5中。

表 5　部分 λ-噬菌体载体

载　体	酶切位点	装载量 kb	重组体识别标记
λ-dg·wes	EcoR I	2.1～15.1	Col Ib Zn 敏感
λ-lacs-21′	EcoR I	6.2～19.2	lac
Charon 4A	EcoR I，Hind Ⅲ，St I	15～20	lac⁻ Bio
pHC79	EcoR I，Cla I，Sal I，BamH I，Pst I，Pvu I	35～40	Ap^r Tc^r

2.2.3.　其他载体

在基因工程研究中，有时需根据不同目的而构建某些特殊需要的载体。例如，为了提高基因产物的产量而构建带有强启动子的表达质粒，以增加质粒的拷贝数；为了使基因产物能分泌到培养基中而构建带有分泌顺序（碱基顺序）的质粒；为了使质粒同时能在革兰氏阴性菌（大肠杆菌）和革兰氏阳性菌（枯草芽孢杆菌）中表达而构建穿梭质粒；为了达到某种特定目的，如测定 DNA 序列、表达外源基因等而分别构建单链载体、表达载体等。随着基因操作技术的发展、应用领域的增多，所需构建的载体种类也在不断增加。

2.3.　限制性核酸内切酶和连接酶

在基因工程中需要将元件切开和重新组装，要完成这一过程，就需要一些与一般酶性质不同的工具酶，它们的作用方式独特，具有鬼斧神功的本领。其中最重要的是内切酶和连接酶；此外还有反转录酶和 S_1 酶等（见基因工程）。

2.3.1.　限制性核酸内切酶

限制性核酸内切酶（restriction endonuclease）简称内切酶，它的发现和应用是发展基因工程的必要条件之一。它分四大类。第Ⅰ类分子量较大，一般在30万以上。如 EcoR，分子量高达40万。这类酶有特定的识别位点，作用时需加入多种辅助因子，切口在识别区附近，且不固定，产生的 DNA 片段是随机的。因此，不宜作为基因工程的工具酶。第Ⅰ类内切酶分子量一般小于10万，对底物的专一性强，有特定的识别位点，切口规律；需要辅助因子少，只要 Mg^{2+} 即可激活，在 DNA 重组中特别有用。在这类酶中，根据酶切末端的特点又分 a 型和 b 型二种类型。“a”型内切酶识别6个特定的碱基序列，在酶解 DNA 双链后，形成了一条链长、一条链短的末端，这叫做粘性末端。如内切酶 EcoR Ⅰ，它的酶切方式和切口末端形式如式（1）所示。“b”型内切酶在酶切 DNA 双链后，形成了两条链一样长的末端，这叫做平滑末端。如内切酶 Hae Ⅲ，它的酶切方式和切口末端形式如式（2）所示。另外还有第Ⅲ种类型的内切酶，它只识别酶切位点内的4个特定碱基顺序，如内切酶 Mbo I 就是属于这一类。酶切后也形成粘性末端，但可以和其他内切酶酶切后形成的可以互补的粘性末端相连，如由 BamH I 形成的粘性末端。

$$\begin{array}{l} 5'\cdots\cdots GAATTC\cdots\cdots 3' \\ 3'\cdots\cdots CTTAAG\cdots\cdots 5' \\ \qquad\qquad \downarrow \text{EcoR I} \\ 5'\cdots\cdots G \qquad\qquad AATTC\cdots\cdots 3' \quad \text{(粘性末端)} \\ 3'\cdots\cdots CTTAA \qquad\qquad G\cdots\cdots 5' \end{array} \qquad (1)$$

5′……GGCC……3′
3′……CCGG……5′
↓Hae Ⅲ (2)
5′……GG CC……3′ (平滑末端)
3′……CC GG……5′

这样联结形成的DNA链将不再被诸如BamH I这类内切酶所酶切。

上述三种类型的内切酶及其识别碱基顺序列于表6中。

表6 5种内切酶及其识别碱基顺序

内切酶	识别碱基顺序	酶的来源
BamH I	5′—G↓GATCC—3′ 3′—CCTAG↑G—5′	解淀粉芽孢杆菌 H (*B. amyloliquefaciens*)
EcoR I	5′—G↓AATTC—3′ 3′—CTTAA↑G—5′	大肠杆菌 RY13 (*E. coli* RY13)
Hind Ⅲ	5′—A↓AGCTT—3′ 3′—TTCGA↑A—5′	流感嗜血菌 d (*Haemophilus influenzae*)
Hae Ⅲ	5′—GG↓CC—3′ 3′—CC↑GG—5′	埃及嗜血菌 (*Haemophilus aegyptius*)
Mbo I	5′—↓GATC—3′ 3′—CTAG↑—5′	牛莫拉氏杆菌 (*Moraxella bovis*)

上述5种第Ⅱ类内切酶中，前3种是内切酶识别6个特定碱基顺序，酶切产生粘性末端。第4种内切酶（Hae Ⅲ）酶切产生平滑末端。第5种（Mbo I）内切酶只识别4个特定碱基顺序，酶切后可产生和其他酶切互补粘性末端相连的粘性末端。

除上述5种内切酶外，其他常用的内切酶及其识别序列列于表7。

表7 常用限制性内切酶及其识别序列

内切酶	识别序列	内切酶	识别序列
Alu I	AG↓CT	Pru Ⅱ	CAG↓GTG
Ava I	C↓PyCGPuG	Sau 3A	↓GATC
Bgl Ⅱ	A↓GATCC	Sma I	CCC↓GGG
Kpn I	GGTAC↓C	Xba I	T↓CTAGA
Pst I	CTGCA↓G	Xho I	C↓TCGAG

第Ⅱ类内切酶共识别部位是专一的，但切点却离开识别部位有一定的距离，因而，酶切后末端不尽相同。

第Ⅳ类内切酶是一些可动因子进行转座时起作用的酶。

在基因工程上常说的限制性内切酶多半指上述第Ⅰ类酶。

2.3.2. 连接酶

1967年从T_4噬菌体感染的或未感染的大肠杆菌中发现并提取了DNA连接酶，简称连接酶（deoxyribonucleic acid ligase）。它的作用是将粘性末端或平滑末端中，一条链上3′ OH和另一条互补DNA链上的5′-PO_4之间形成共价键，从而形成一个完整的DNA分子。连接酶和内切酶是DNA重组中所不可缺少的酶。现在所使用的连接酶主要还是T_4连接酶。

2.3.3. 其他工具酶

（1）反转录酶（reverse transcriptase） 最早是在1972年由鸟类成髓细胞白血病病毒中得到的。在以mRNA为模板合成与mRNA互补的cDNA时需要这种酶（见图3）。由于这一合成过程遗传信息传递方向与转录方向相反，所以，该酶称反转录酶。

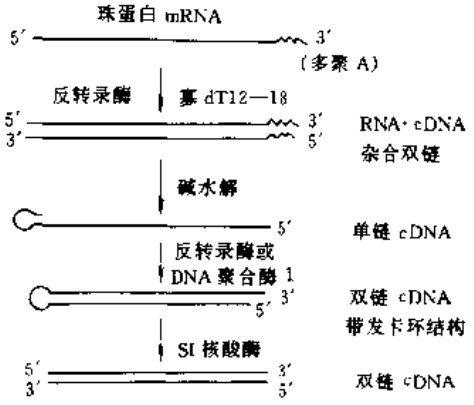


图3 酶促合成法合成基因示意图

（2）S_1酶 如图3所示，在由单链cDNA合成双链cDNA的过程中，在DNA聚合酶I的催化下，合成与cDNA互补的DNA单链，在这两条单链DNA之间有一段称"发夹"连接结构的DNA的DNA片段。这一结构妨碍双链DNA和质粒DNA的连接，在重组时必须将这一"发夹"结构切掉，以便形成两条平行互补的双链DNA。催化切去"发夹"结构反应的酶就是S_1酶。

2.4. 目的基因

生物的各种性状和功能都是由基因控制的。要改变生物的性状或强化某种功能，首先必须得到受控的特定

的基因，即 DNA 片段。这种特定基因就是这里所说的目的基因。病毒约有10余个基因乃至数百个基因，细菌有上千个基因，真核生物有上万个基因，人的染色体上有300万个基因。基因的大小与染色体相比要小许多倍。例如，人珠蛋白的 β-链基因，其长度仅为整个染色体的 1.7×10^{-7}。因此，直接分离目的基因宛如沙里淘金，相当困难。为此，科学家研究出了一些相对简易可行的方法。目前常用的方法有人工合成法、反转录法、鸟枪法和分子杂交法等。

2.4.1. 人工合成法

按照蛋白质或多肽分子结构的氨基酸序列分析，根据遗传密码与氨基酸的对应关系，推导出它们的碱基顺序。以4个核苷酸为原料，在电脑的控制下，通过 DNA 合成仪，按已设计的碱基顺序，合成若干寡核苷酸片段，然后退火配对，经酶的修补连接成完整的 DNA。世界上第一个人工合成基因是1966年由 Khorana 等完成的。而第一个获得表达的人工合成基因是生长激素释放抑制素（somatostatin）基因。

2.4.2. 反转录法

也称 cDNA 法或酶促合成法。图3中所示的过程就是以 mRNA 为模板的反转录合成。以球蛋白为例。在网质红血球中，球蛋白基因转录的 mRNA 含量较高，比较容易分离纯化得到。以此 mRNA 为模板，以4种核苷酸为原料，在反转录酶的作用下，合成与 mRNA 互补的 DNA（即 cDNA），用碱水解将此杂合双链水解得 cDNA 单链，再在 DNA 聚合酶或反转录酶的作用下，合成双链 DNA，然后用 S_1 核酸再切去“发夹”结构得到双链 DNA，经过修补加上接头后就可与载体进行重组操作。

2.4.3. 鸟 枪 法

这个方法是根据遗传性状可以互补的原理而设计的。例如，分离色氨酸基因（见图4），给体 DNA 中色氨酸基因是正常的，受体菌株 DNA 中色氨酸基因是缺陷的，只有在培养基中额外加入色氨酸后受体菌才能生长。分离基因时，首先分离给体菌的染色体 DNA，然后用内切酶酶解 DNA 成大小不等的片段。同时分离所用的质粒 DNA，也用同一种内切酶酶切。将两种酶切后的 DNA 混合，加入连接酶。此时，DNA 片段便随机连接，将此连接后的 DNA 混合物转化色氨酸缺陷型受体菌。转化的菌株涂布在无色氨酸的培养基上进行培养，长出来的菌落很有可能带有色氨酸基因的重组 DNA。对这些菌落进行鉴定便可得到色氨酸基因。尽管这种方法得到目的基因的机率不高，但由于有选择标记，即使10^7个细胞中有1个色氨酸转化子，也能在一个培养皿上就能检测出来，效率还是很高的。

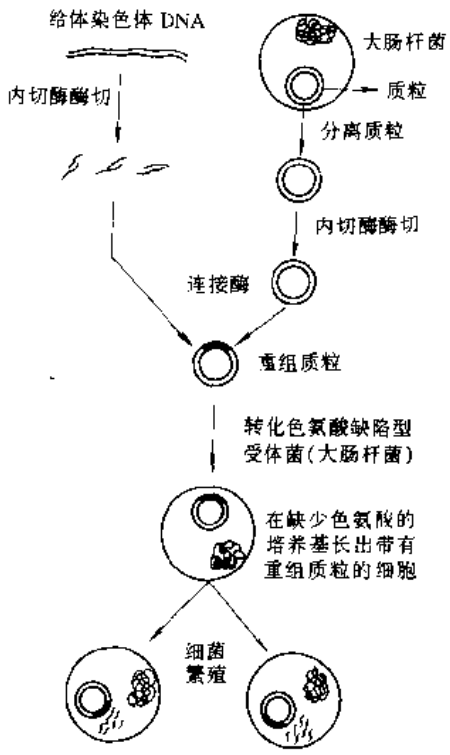


图 4　鸟枪法分离色氨酸基因示意图

2.4.4. 分子杂交法

这个方法是根据碱基配对原理设计的。它是将 DNA 或 cDNA 用内切酶酶解，再与用相同内切酶酶解的质粒 DNA 进行重组连接，把此混合 DNA 转化受体菌，将在培养基上长出的菌落转移到硝酸纤维膜上，用碱溶液水解菌落，使细胞中的 DNA 变为单链 DNA，并固定在纤维膜上。以同位素^{32}P 标记的纯化 mRNA 为探针，与 DNA 分子进行杂交。根据碱基配对原理，能和 mRNA 分子配对的单链 DNA，放射自显影时在底片上就出现斑点，不能配对的则不呈现出斑点。根据斑点的位置找出带有这一特定 DNA 片段的菌落，即分离到目的基因。此方法在克隆真核生物的基因时比较适用。

2.5. 宿主和转化

构建重组 DNA 不是最终目的，只有将构建的重组 DNA 转入宿主细胞（受体）中，并在其中表达，产生出所需产物，才算是完成了基因克隆。在基因工程中将重组 DNA 送入宿主细胞，导致宿主细胞发生某些遗传性状的变化，称之为转化（transformation）。重组 DNA 转化的宿主细胞有好几个系统，根据目前的研究进展，作为基因工程的宿主生物细胞有大肠杆菌、枯草杆菌、面包酵母、动植物细胞等4种。现简要介绍其中的几个常用系统。

2.5.1. 大肠杆菌宿主系统

对于基因工程来说，大肠杆菌的遗传背景是研究得

最清楚的，它的载体系统有λ-噬菌体和质粒，DNA的转化技术也已相当成熟。是基因工程中广为使用的宿主系统，也是基因工程发展史上的功臣。

大肠杆菌在适当的培养基上培养到对数期的中后期，离心收集细胞，并置于冰浴中放置适当时间，然后，加入重组的DNA，并立即把细胞转移到43℃水浴中放置一定时间后转移到37℃温度下继续培养。这时，细菌的细胞处于感受态，能够将重组DNA吸收进入细胞中。将此转化的细胞涂布在选择重组子的培养基上，以此淘汰不含重组子的细胞。对转化子进行遗传性状、重组质粒和基因产物分析鉴定，以确认转化细胞是否带有目的基因。

由于大肠杆菌细胞的外层有一层外膜，它的基因产物绝大部分积累在细胞内，因此，在提取产物时必须进行破壁处理，对于产物的分离纯化带来了一定的困难。

2.5.2. 枯草芽孢杆菌宿主系统

枯草杆菌是工业生产上常用的一种细菌，它的细胞没有外膜，能分泌多种蛋白质，是工业酶制剂的重要生产菌种。许多产酶基因都是该菌种中实现了表达。例如，耐热α-淀粉酶、碱性蛋白酶、青霉素酰化酶、枯草杆菌蛋白酶（subtilisin）、木聚糖酶、葡聚糖酶等，是基因工程中很有价值的宿主系统。

在一般情况下，枯草杆菌细胞培养至对数期的中后期约有5%～10%的细胞在生理上发生了变化，处于感受态，能够吸收DNA。将处于感受态的细胞和重组DNA混在一起继续培养，增大DNA进入细胞的机会。把转化的细胞涂布到选择重组子的培养基上培养。然后对长出的转化子进行分析鉴定，确认重组DNA的转化效果。

当然，并非所有的枯草杆菌及其他芽孢杆菌都能形成感受态。因此，不少研究者研究出了制备原生质体的办法，原生质体能很好吸收重组DNA。然后把转化了的原生质体在再生培养基上培养，重新形成细胞壁，进行生长繁殖。这种方法可以提高转化频率，使不能形成感受态的芽孢杆菌得以进行基因克隆。

2.5.3. 酵母宿主系统

酵母是人类使用最早的一种微生物。几千年的使用实践证明，它安全无毒，生长速度快，遗传学背景清楚，能形成与细菌相似的菌类，是真核生物，且是单细胞生物。在许多情况下可以像大肠菌一样地操作。酵母细胞中有线粒体，细菌中却没有，这一点有其特殊的意义。例如，乙肝表面抗原是糖基化蛋白。在细菌细胞中，基因表达产物是蛋白质抗原，免疫力很低。而在酵母细胞中，基因表达产物才是糖基化蛋白质抗原，并能装配成颗粒，免疫力较高。因此，酵母宿主系统是真核生物基因工程中比较理想的宿主系统。

酵母细胞中有一种叫2μm质粒的小质粒，它本身无选择标记，使用时需将它和其他质粒重组，构建成带有选择标记的重组质粒。有时将酵母某一染色体基因与细菌质粒重组，构建与酵母染色体DNA具有同源性的重组质粒。用这类重组质粒转化酵母时，要先将酵母制备成原生质体，再与重组DNA进行转化。转化后的细胞再生成细胞壁，然后对转化子进行鉴定分析。

对于需要用原生质体来进行转化的枯草杆菌、放线菌和酵母，在破壁时，多半要使用破壁条件温和的细胞壁分解酶。如以肽葡聚糖为细胞壁成分的细菌需使用细菌溶菌酶，以甘露聚糖为胞壁主成分的酵母需使用酵母溶菌酶，而放线菌则要使用在添加有甘氨酸的培养基上培养出来的溶菌酶。

对于动物培养细胞来说，一般常用磷酸钙法进行重组DNA的转化。除此以外，还有使用病毒感染法、电振荡法、渗透压法、细胞融合法以及微注射法等。

2.6. 基因的表达和调控

无论是像生长激素这一类的基因产物的生产，还是像氨基酸、核酸或抗生素这类物质生产菌的改良，都受DNA的控制。在重组DNA技术的使用中，基因表达和调控就成了产物生产的重要问题。

作为基因表达的控制点，一般认为有两步。一步是转录阶段，即以DNA为模板的mRNA的转录；另一步是翻译阶段，即接受了DNA遗传信息的mRNA将其指令通过rRNA（核糖体RNA）交由tRNA（转移RNA）按照mRNA上氨基酸密码子的顺序合成蛋白质或多肽（见图5）。

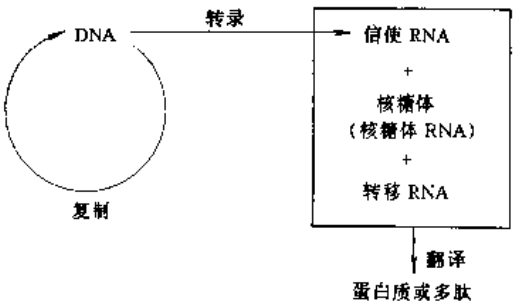


图5 蛋白质的合成

在这里首先是信使RNA（mRNA）的转录，其中起重要作用的是位于蛋白质编码区前面的启动基因，即启动子。就利用研究得较为深入的大肠杆菌利用乳糖来说明其调控过程。

如图6所示，图中a表示与分解乳糖有关的3种酶的结构基因，其中z基因编码β-半乳糖苷酶，y基因编码半乳糖透性酶，a基因编码半乳糖苷转乙酰酶。这3个结构基因受位于它前面的操纵基因的控制。操纵基因不进行转录，只起调控作用。操纵基因与结构基因组成操纵子。在操纵基因前依次有启动基因和调节基因。

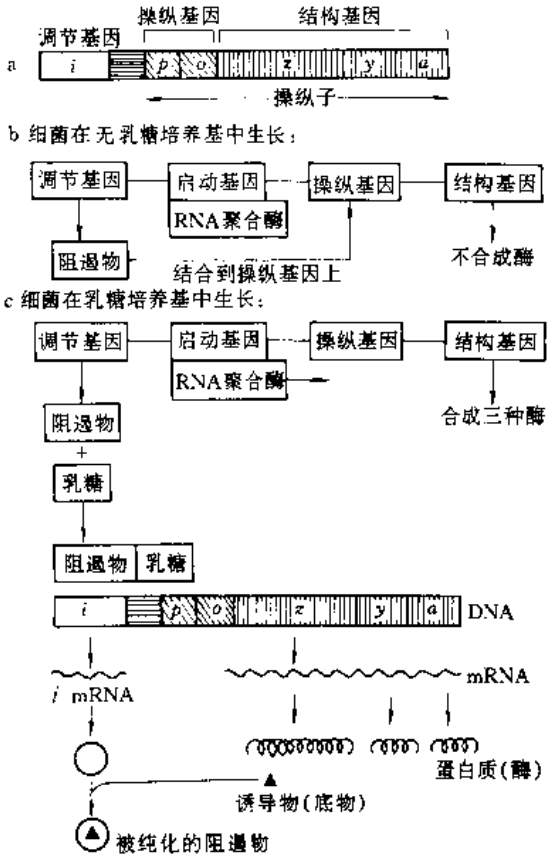


图 6　乳糖操纵子调控示意图

乳糖是一种双糖，β-半乳糖苷酶将乳糖分解为葡萄糖和半乳糖。乳糖是 β-半乳糖苷酶的诱导物，同时又是该酶作用的底物。如图6中 b 所示，当大肠杆菌在无乳糖的培养基中生长时，没有乳糖诱导物的存在，由调节基因转录翻译的小分子阻遏物蛋白（aporepressor）就和操纵基因结合，与启动基因相结合的 RNA 聚合酶便无法通过操纵基因，结构基因的转录就受到抑制，3种酶蛋白就无法合成，也就不能表达出所需要的酶产物。图6中 c 所表示的是大肠杆菌生长在含有乳糖的培养基中。作为诱导物的乳糖便与调节基因转录翻译的阻遏物蛋白相结合，形成钝化型的阻遏物蛋白。此钝化型阻遏物便与操纵基因脱离，与启动基因相结合的 RNA 聚合酶便通过操纵基因，沿着结构基因进行转录，形成一条带有结构基因遗传信息的 mRNA，mRNA 再转译为3种单独的酶，也就是说产生了表达产物。这个例子说明，在启动子下游的适当位置上接上目的基因，只要有较强的启动子和适当的诱导物使阻遏物蛋白钝化，就有可能获得高产量的表达产物。这种诱导控制除用化学物质诱导外，有时也用物理诱导，例如，P_L 启动子的场合，当在30℃以下培养时，就形成阻遏物，转录就受到抑制，当温度在30℃以上培养时，阻遏物就被钝化，与 P_L 启动子相结合的 RNA 聚合酶就开始转录，从而表达出基因产物。现在，这种调控已发展成基因工程的一个新的分枝领域，即代谢工程（metabolic engineering）或称途径工程（pathway engineering）。详细内容可参阅有关综述文献，见基本参考文献21。

3.　细胞融合技术

3.1.　概　述

细胞融合是指用自然或人工方法使两个或更多个不同的细胞融合成一个细胞的过程。细胞融合的结果是一个细胞含有两个或几个不同的细胞核，称为异核体；而少数异核体的来自不同细胞核的染色体，在随后的有丝分裂中，有可能合并到一个结合核内，则成为叫做合核体的杂种细胞。因此，又称为体细胞杂交。

对细胞融合现象的观察可以追溯到上个世纪，而把细胞融合作为一门技术建立并发展，最早报道是1937年 Michel 用0.5mol/L $NaNO_3$处理两个原生质体，使它凝集、融合。1960年，法国 Barski 等发现，两种不同类型的细胞，在混合培养的过程中，会自发融合形成融合细胞。差不多与此同时，日本冈田善雄发现，紫外光灭活的仙台病毒可以诱发艾氏腹水瘤细胞相互融合。1965年冈田善雄和 Harris 等研究组在此基础上，各自分别采用灭活的仙台病毒诱导产生了第一个种间异核体。一年后，Yerganian 又进一步使用仙台病毒获得了能够增殖的杂种细胞。1972年，匈牙利 Ferenozy 等首先报道微生物细胞的融合，用白地霉营养缺陷型原生质体进行融合，形成强制性异核体。从此，人工诱导体细胞融合的方法即被广泛地用于种内、种间、属间、科间乃至动、植物之间的杂种细胞的构建，并迅速发展成为一项具有广阔前景的细胞工程技术。

3.2.　细胞融合的基本技术

融合基本过程见图7。

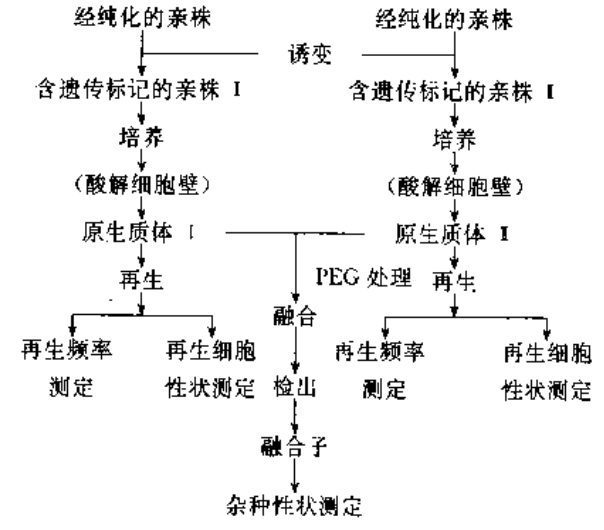


图 7　细胞融合的一般过程

细胞融合基本过程是取一定浓度的两种不同亲本的细胞悬浮液等量混合，然后在促融剂(聚乙二醇)作用下，二者相互凝集，首先发生细胞膜融合，然后二亲本基因组出接触至交换，最后实现基因重组，经培养和筛选即可能获得不同于两亲本株遗传特征，且具有良好性能的优良杂种细胞。

3.2.1. 融合亲株的选择及原生质体制备

(1) 融合亲株的选择 为便于检出和选择杂种细胞株及计算重组率，通常要求亲本细胞带有遗传标记，如抗药性标记及营养缺陷型标记等，采用各种突变方法可使亲株获得相应遗传标志。也可利用抗生素产生菌对自身所产抗生素的抗性，或通过诱变方法使亲本产生抗性突变，或筛选抗性的自发突变亲本。尚需测定亲本各遗传标记的稳定性，对自发回复突变频率过高的亲本最好不使用。

(2) 原生质体制备 微生物细胞、植物细胞与动物细胞不同，具有一层坚固的细胞壁，原生质体是除去细胞壁的裸体细胞，但仍保持完整细胞遗传特征及生理生化特性，且在适当条件下仍能再生细胞壁，并恢复成完整细胞。脱除细胞壁方法有酶法及机械法，酶法可保持细胞质膜完整性，提高原生质体存活率，是目前常用方法。不同微生物、植物的细胞壁成分与结构不同，如霉菌用壳聚糖酶及纤维素酶处理；酵母用蜗牛消化酶或酵母裂解酶处理；放线菌用溶菌酶处理；细菌用溶菌酶及溶葡球菌素(lysostaphin)处理，一般植物细胞用纤维素酶及果胶酶混合处理。此外，为提高酶消化效果，常在培养基中加入细胞壁合成抑制剂，如甘氨酸、蔗糖、青霉素、α-脱氧葡萄糖等，进行预处理。细胞壁脱除后，即形成原生质体，其对溶液及培养基渗透压敏感，必需保存于高渗溶液或培养基中才能存活，否则裂解死亡。用于配制高渗液的物质，如蔗糖、葡萄糖、甘露醇、琥珀酸、氯化钠及氯化钾等，称为渗透压稳定剂。不管原来细胞形态如何，所形成的原生质体在渗透压稳定液中均呈圆球形。不同细胞原生质体形成率不同，利用原生质体渗透休克作用可检测原生质体形成率，其过程是将原生质体制剂同时用高渗和低渗(或水)溶液作梯度稀释，然后分别涂布于平板上培养成菌落，再进行计算。

3.2.2. 促融因子

细胞虽在体外培养条件下会自发融合，但频率极低，故一般均须添加具有诱导细胞融合效应的生物或化学因子(融合剂)，或采用电融合技术，人为地促进细胞融合。

(1) 病毒融合剂 以仙台病毒(副粘液病毒)最为有效，使用最广。这种病毒为直径500nm的多形性颗粒。因其融合能力仅与其被膜的磷脂组成有关，故在一般情况下只采用灭活病毒。这既能保持其介导细胞融合的能力，又可免遭其感染。病毒被膜含有糖蛋白，其表面还布有许多具神经氨酸酶和凝血活性的突起，可同细胞膜上的糖蛋白发生作用，使细胞相互凝集，再通过膜上蛋白质分子的重新分布，使膜中脂类分子重排，打开质膜，导致细胞融合。

仙台病毒诱导细胞融合的一般方法是先将亲本细胞分别制成悬液，混合离心；而后将沉积细胞悬于1mL灭活的仙台病毒悬液，置冰浴间歇摇动20min，使细胞凝集；再将温度升至37℃，间歇摇动30min，使其进行融合；最后，洗去病毒，即可将融合物悬浮于选择性培养基进行培养。

(2) 化学融合剂 由于病毒融合剂存在制备困难、不易重复和融合率较低等缺点，70年代之后，即转向化学融合剂的研究。它们主要包括聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚甘油、溶血卵磷脂、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰胆碱、甘油-醋酸酯、油酸、油胺和二价阳离子载体等。其中则以PEG的使用最为广泛。

PEG具有来源方便、使用简便、活性稳定及诱导细胞融合的频率较高等显著优点，成为诱导细胞融合的主要促融剂。

PEG诱导细胞融合的原理，还不太清楚。可能同其脱水作用能使细胞凝集，并使膜结构发生变化有关，亦可能因其能改变膜表面电荷或膜电位，而导致膜上蛋白质颗粒聚集及脂层分子发生重排。

PEG有不同聚合度产物，有相应的分子量，分子量400～6000，浓度20%～60%的PEG都可使细胞发生融合，PEG的分子量和浓度愈大，促进细胞融合的能力愈高，而其粘度及对细胞的毒性也随之增大，通常以选用分子量1000～4000，浓度30%～50%的PEG进行融合。

(3) 电融合技术 使用电场诱导细胞融合，是近年新建立的一项融合技术。

1979年，Sennda等首先应用微电极，在显微操作下，将5～12μmA、1～5μmS的电脉冲，加至两相邻的植物原生质体，使其发生融合。此后采用加在平行电极板上的高压脉冲，诱导细胞融合也获得成功。

电融合技术的原理在于，悬于大小不同的两平行电极间的低导电率溶液中的细胞，在1～100MHz和100～1000V/cm的交流电场中，会向小电极移动，极化成偶极子，沿电场方向排列成串，此时再加上适当强度和持续时间的高压电脉冲，即可使相邻细胞膜的接触区产生可逆电击穿，从而触发细胞融合。

电融合技术融合率较高，可达50%～80%，并可在显微镜下定向诱导融合，直接挑选杂种细胞正日益受到重视。目前已有商品电融合器出售。

3.2.3. 融合子的检出与再生

(1) 融合子的检出 原生质体融合后经过遗传物质

的交换即产生融合子，这是二亲株发生遗传重组的结果。另外细胞融合本身带有一定的随机性，除不同亲本细胞间的融合外，还伴有各亲本细胞的自身融合。因此，在细胞融合之后，需要把含有两亲本细胞染色体的杂种细胞分离或筛选出来。其最简便的方法是应用选择培养基，使亲本细胞死亡，让杂种细胞存活。用亲本细胞的药物抗性、营养缺陷型和温度敏感性等遗传标记，可建立选择系统。

从菌落中选择融合子的操作十分繁琐，主要依靠在培养基上的遗传标记，两个遗传标记互补时，即可确定其为融合子。

原生质体融合后所得融合子性能各不相同，其中能产生杂合双倍体或单倍重组体者，其特性较为稳定，属真正的融合。凡不稳定而易分离为亲本类型的融合作用，称为暂融。融合子中产物基因及芽孢和色素形成的特性均可转移。融合子的产物量有高有低，需再进行筛选，选择的困难在于融合子的不稳定性。

(2) 融合子的再生　植物细胞或微生物细胞融合时采用原生质体融合方法，其融合子需要再生细胞壁。原生质体经培养后恢复原细胞形态的过程称为原生质体再生。原生质体再生条件要求严格，不同细胞原生质体再生条件往往不同，甚至亲缘关系相近的原生质体，其再生条件，如培养基成分及培养温度等，也有所差异，但均需要高渗溶液。

在原生质体再生过程中，可恢复原细胞形态的原生质体数与原生质体总数之比称为原生质体再生率。

与测定原生质体形成率方法相同，按其高渗和低渗培养基上菌落数进行计算。

3.3.　细胞融合实例

以动物、植物、微生物细胞融合方法分别举例如下。

3.3.1.　动物细胞融合

动物细胞融合时可选择酶缺陷型亲本细胞或体外不能长期培养繁殖的亲本细胞为融合材料，如杂交瘤技术中，常选用次黄嘌呤鸟嘌呤磷酸核糖转移酶缺陷型(HPRT$^-$)骨髓瘤细胞或胸腺嘧啶核苷激酶缺陷型(TK$^-$)骨髓瘤细胞为亲本之一。另一亲本为不能在体外长期分裂繁殖的淋巴细胞，但其具有合成 DNA 的两条途径。HPRT$^-$或 TK$^-$骨髓瘤细胞与淋巴细胞融合的杂种细胞，通过互补作用，杂种细胞从两种亲本细胞分别获得 HPRT 或 TK 基因，可应用培养基中次黄嘌呤及胸腺嘧啶核苷，通过补救合成途径合成 DNA。因之在 HTA 培养基中(即加有次黄嘌呤、氨基蝶呤和胸腺嘧啶的细胞培养液)，HPRT$^-$或 TK$^-$亲本细胞死亡，淋巴细胞亦逐渐死亡，只有杂种细胞存活(见图8)，从而筛选出杂种细胞，此即获得淋巴细胞杂交瘤生产 McAb 的依据。

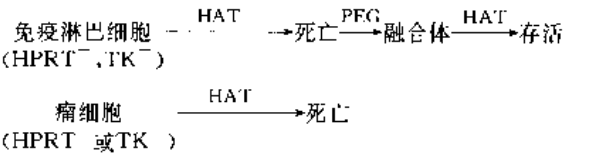


图 8　细胞融合物在 HAT 培养基中选择结果

制备淋巴细胞杂交瘤基本过程如图9所示。经免疫的人或鼠淋巴细胞和骨髓瘤细胞(HPRT$^-$或 TK$^-$)以(5～10)∶1在30%～50% PEG 溶液中融合，融合混合物加 HAT 培养基于 CO_2 培养箱中培养，几天后亲本细胞死亡，存活细胞经克隆化、鉴定和筛选，最后得产生特定抗体的杂交瘤细胞，用于生产 McAb。

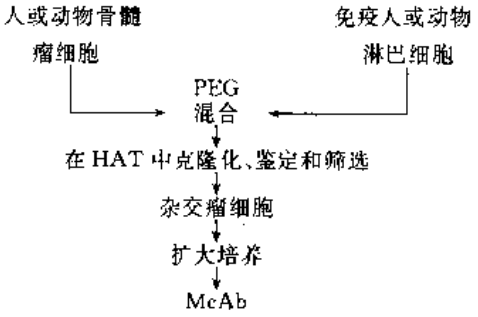


图 9　淋巴瘤细胞杂交瘤制备流程

3.3.2.　植物细胞原生质体融合

植物细胞原生质体融合和动物细胞融合的最明显差别就是必须首先将植物细胞除去坚固的细胞壁。早期主要用机械法制备原生质体，难以进行大量试验，到1960年酶法制备原生质体成功，1970年进行可控制的和可重复的诱导融合以后，植物细胞原生质体融合技术才日趋成熟。

两个细胞(或原生质体)融合成一个细胞的过程称为细胞杂交。植物原生质体可以从体细胞或性细胞获得，目前绝大多数植物细胞杂交都用来自叶肉、根尖、茎端、髓部等组织的体细胞原生质体作为杂交亲本。其制备原生质体、诱导融合、选择培养与杂种选育、植株再生等见图10。

3.3.3.　微生物细胞原生质体融合

微生物细胞原生质体融合研究的成功实例很多，现以细菌原生质体融合为例，介绍其方法过程。

(1) 融合用菌株　枯草杆菌 AS 1.398及地衣芽孢杆菌 AS 1.807，两株均为野生型，对利福平和链霉素敏感。

(2) 直接亲株标记的获得　用紫外线照射诱变，选择营养缺陷型和抗药性菌株，经10代以上传代试验，取稳定的突变株为融合的直接亲株。

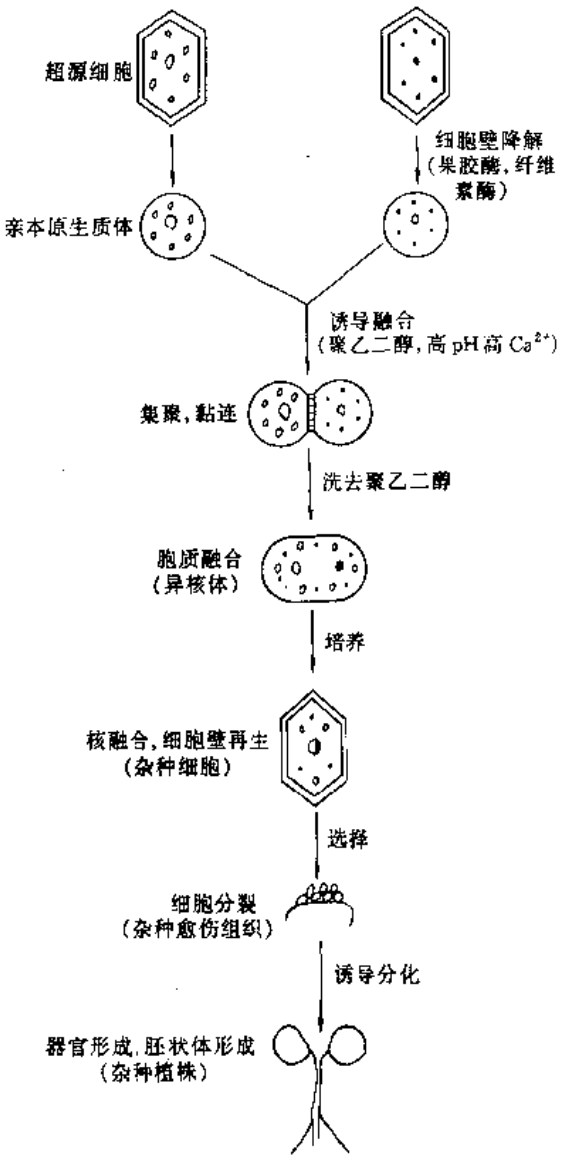


图 10 植物细胞原生质体融合程序

(3) 原生质体制备 将两亲株分别接入完全培养基，32℃摇瓶培养20h，经4000gf (1gf=9.80665mN，下同) 离心15min，洗涤2～3次，弃去上清液，将菌体悬浮于0.5mol/L 蔗糖高渗溶液中，并使菌浓度为原始浓度5倍左右，加入0.5mol/L 蔗糖高渗液配制的溶菌酶达到1万 u/mL，于25℃保温，定时取样镜检，并用计数板计数。形成球型原生质体后，以4000～6000gf 离心两次，每次15min，搅匀后，另外吸取一定量菌悬液，置无菌蒸馏水中，使原生质体胀裂，然后适当稀释，涂布于完全培养基平板上，32℃培养20h，计数，即得未破壁细胞数。

(4) 原生质体再生 取一定量上述原生质体悬液至0.55mol/L NaCl 溶液中，适当稀释后，涂布于完全培养基平板上，32℃培养24h，即得未破壁细胞及原生质体再生所形成的菌落总数。

(5) 原生质体融合子的检出 取等量两亲株原生质体，加蔗糖高渗液混匀，4000gf 离心25min，倾去上清液，加入2～4mL 含30% PEG 的蔗糖高渗液，40℃搅拌均匀，保温2～3min，按体积加3～10倍蔗糖高渗液，吸取适量融合液 (0.1～0.25mL/皿) 涂布于含高渗基础培养基平板上和加有两种抗生素 (2000u/mL 链霉素和10u/mL 利福平) 的高渗完全培养基平板上，32℃培养20～26h，观察计数，作为初步融合子。另取两亲本，混合后不加 PEG 的原生质体液，分别作对照培养。

(6) 融合子的继代培养及验证 将获得的种间融合子在含链霉素和利福平的平板上连续传代，在基础培养基上即能检出具有两种抗生素抗性的融合重组子。

试验结果表明，两种产蛋白酶的芽孢杆菌融合后，营养缺陷型及抗药性可以互补，有些杂种菌株的产酶量较亲株高30%。

3.4. 细胞融合技术的应用

3.4.1. 基因定位

细胞融合技术应用的最大成果之一，就是为染色体上的基因定位提供了一个极有价值的工具。这是基于由不同细胞特别是不同种属的细胞融合时，常会出现一个亲本的染色体被优先排除，而另一个亲本的染色体却被选择性保留，亦称染色体分离的现象。因此，即可根据杂种细胞某一表型特征出现与否之间的相关性，来确定与此表型相对应的基因在特定染色体或其一定区段上的位置。

例如：人类染色体上的基因定位，Migeon 等 (1968年) 通过 $HGPRT^-$ 人细胞与 TK^- 小鼠细胞的融合，用 HAT 培养基分离得到了一种仅含一条人 E 组 (16～18号) 染色体的杂种细胞。这种细胞经3*H*-胸腺嘧啶核苷参入试验证明具有 TK 活性，且在移入含有5-溴脱氧尿核苷 (5-bromodeoxyuridine，BUdR) 的培养基进行反向选择时，会随此染色体被排除而消失。可知人的 TK 基因是在一条 E 组染色体上。此后，Miller 等 (1971年) 按染色体于喹吖啉氮碱染色后所呈现的 Q 带图式证实，这条载有 TK 基因的 E 组染色体上就是人的17号染色体。自1979年后，应用重组 DNA 和分子杂交等分子生物学技术进行基因定位的已日益增多，但主要是结合使用体细胞杂交术定位的人类基因。

3.4.2. 体细胞杂种的致瘤性分析

通过正常二倍体细胞与致瘤性或病毒转化细胞的融合来进行致瘤性的遗传分析，是最早应用细胞融合技术的又一重要方面。

近年来，随着癌基因研究的迅速发展，采用癌基因

c-Ha-ras转化的CHEF/18细胞与未转化的CHEF/18细胞融合证明，在正常的CHEF/18细胞中确实含有能够抑制转化表型表达和肿瘤形成能力的抑制基因。可以预料，对于这种抑制基因或因子的深入研究，必定会为癌变分子机理的阐明及癌症的基因治疗提供十分有价值的资料。

3.4.3. 遗传缺陷的基因互补

人类遗传疾病与基因的突变、缺失或异常表达有关。细胞融合技术提供一种有效的基因转移或导入手段，使不同细胞的遗传缺陷通过细胞融合达到基因互补，而达到治疗目的。

人类的不少疾病，例如地中海贫血病、苯丙酮尿症、自毁容貌症等遗传性疾病，基因发生多种形式的突变或缺失；而肿瘤可能是细胞中与生长控制有关的基因发生变异或表达调控异常的结果。因此，从基因水平上进行治疗，是防治遗传性疾病和恶性肿瘤的理想而又有希望的途径。

3.4.4. B淋巴细胞杂交瘤和单克隆抗体

自从Kohler和Milstein在1975年建立B淋巴细胞杂交瘤技术制备单克隆抗体以来，针对各种抗原的单克隆抗体已被广泛地应用于生命科学的各个领域。

可是，适用于治疗的单克隆抗体是很难获得的，它必须具有专一性高、稳定性好、亲和力强、分泌量大、针对非脱落抗原、在靶细胞上的分布密度等特点。目前正在研究和开发的领域主要是肿瘤；细菌、病毒、寄生虫和霉菌性疾病；自身免疫疾病以及解毒和脱敏等。药物的形式设想可有单克隆抗体结合补体、单克隆抗体标记同位素、单克隆抗体交联药物、单克隆抗体交联毒蛋白、单克隆抗体交联淋巴因子、单克隆抗体介导基因等。本领域进展较慢，主要障碍在于难以获得理想的单克隆抗体；人源单抗的研究进展十分缓慢；从腹水中或培养上清液中获取单抗操作复杂成本高；鼠源单克隆抗体所引起的对异种蛋白的免疫反应影响了它们在治疗上的应用。

3.4.5. T淋巴细胞杂交瘤和淋巴因子

T淋巴细胞在免疫系统中占有极其重要的位置，它既是调节细胞又是效应细胞。T细胞杂交瘤的实际应用，最主要的可能是提供各种有治疗潜能的淋巴因子。目前有些因子已进入临床应用，如IFN和T细胞生长因子(IL-2，白细胞介素2，Inter Leukin 2)。许多其他的淋巴因子，如有关B细胞生长因子（BCGF）、B细胞分化因子（BCDF）、使单核巨噬细胞增殖和激活的因子、刺激血液干细胞增殖分化的细胞集落刺激因子（CSF）、非特异的辅助抑制因子、调节抗体类别的增强及抑制因子等，也是具有潜在价值的优良生理性药物。

各类T细胞的生长因子在体外能刺激细胞大量繁殖以进行继承性治疗（adoptive therapy）。如杀伤性T细胞在外源性T细胞生长因子刺激下，能在体外大量繁殖，可使2×10^5的T细胞在两个月内增殖到9.3×10^{13}细胞，相当于90kg的压积细胞。因此，已开始用这些细胞来治疗动物，也开始用于人体，1986年Rosenberg报道了用淋巴因子在体外扩增肿瘤病人自体的LAK细胞（lymphokine activated killer cell，淋巴因子激活的杀伤细胞）作继承性治疗，得到了突出的疗效，引起全世界注意。将体外培养的细胞再输回到体内的继承性治疗，可能成为一种新型有效治疗方法。

3.4.6. 通过细胞杂交获得优良杂种植株

植物原生质体融合和细胞杂交研究是细胞工程的一部分。植物细胞工程和基因工程相比，虽然其目标针对性不够强，但目前植物基因工程在供体、载体与受体三个不可缺少的环节中尚不能配套，特别是供体方面的工作跟不上。加上农作物性状涉及产量大都是多基因数量遗传，应用难度较大。植物原生质体融合和细胞杂交在培养、诱导融合以及筛选和鉴定几个环节已基本形成系统，操作不如基因工程复杂。在改变植物细胞遗传性、提供某些性状的表达机会以及稳定性可产生新基因组合的机会要比基因工程多。

另外与有性杂交相比，由于原生质体融合法并无种间的特性，在技术上具有大数量（提供配对的杂交亲本原生质体数）、容易组合、处理方便、可在控制条件下进行等优点，迄今已有涉及近10个属30余种植物共70余例植物细胞杂种再生植株，不仅在近亲植株间，在某些较远缘的难以进行有性杂交的植物间都得到了结果。目前已获得水稻—稗草、番茄—马铃薯及拟南芥菜—油菜等杂种植物。由此可见，植物原生质体融合或细胞杂交可能成为育种的途径之一，当然它不可能完全取代已行之有效的有性杂交以及由此衍生的有关育种方法。利用细胞融合这条途径培育出在生产上有用、带有新经济性状的良种，诸如地上部地下部兼用种、固氮禾等是期望的目标。

3.4.7. 微生物工业菌株改良

由于原生质体融合技术易于操作，重组频率高，又能产生种间、属间的融合重组，因此它在改变微生物的遗传性状方面有独特的优势，在工业菌株的改良方面具有很强的吸引力。

例如，中国农科院研究室应用原生质体融合方法，培育了一株广谱性杀虫的新菌株。他们选择了两种不同的苏云金杆菌用为实验材料，一株是能杀农林害虫如二化螟、稻纵卷叶螟、菜青虫、棉铃虫、松毛虫等的苏云金芽孢杆菌库斯达克变种，另一种是对传染重要疾病的媒介如蚊子等有强毒力的苏云金芽孢杆菌以色列变种，这两

种细菌都含有δ-毒素蛋白，但它们的分子量大小、氨基酸组成、含糖成分以及杀虫专一性方面均有不同，前者的毒素蛋白只毒杀多种鳞翅目昆虫而不杀双翅目害虫。将这两种细菌的原生质体进行融合，筛选得到含有两种毒素蛋白基因的融合株，能同时产生两种毒素蛋白，杀虫实验结果表明，它具有双重功能的杀虫作用，既能杀死鳞翅目幼虫，又能杀死双翅目幼虫。又如Chang等报道，一株生长缓慢的产黄青霉产生微量对羟基青霉素V，另一株生长迅速但产生高含量对羟基青霉素V，将这两个菌株进行原生质体融合，筛选得到了生长快速又低产对羟基青霉素V这一理想性状的融合重组子。

在提高抗生素产量方面，中国医科院医学生物技术研究所邢孔昭等以巴龙霉素产生菌与新霉素产生菌的高产变种营养缺陷型进行原生质体融合，产生原养型重组子的频率约为10^{-4}，其中有58%的重组子产生巴龙霉素，从中获得了比巴龙霉素产生菌原始菌株产量提高5～6倍的菌株。上海医药工业研究院杨昭中等把四环素产生菌金色链霉菌和正定霉素产生菌天蓝淡红链霉菌正定变种进行原生质体种间融合，融合重组子大部分产生正定霉素，其中有一株产正定霉素的产量较原株提高2.5倍。古巴Valin等报道，龟裂链霉菌原生质体融合，得到高频融合，融合子大多数产土霉素的效价比野生型原种提高4～5倍。通过原生质体种间融合还可以获得新型抗生素，如日本Hotta等1985年报道，他们把两种产不同氨基酸糖甙类抗生素的菌株进行原生质体融合，从融合重组子中筛选得到一株产生新抗的菌株(灰色链霉菌SK2-52)，它所产生的抗生素完全不同于二亲株所产生的氨基糖甙类，经鉴别定名为吲哚霉素(indolyzomycin)。由此可见，通过原生质体融合重组，能改良工业菌株形态特性和生产能力，表明原生质体融合技术对微生物菌株改良显示很大潜力。

4. 动物细胞大规模培养技术

4.1. 概 述

4.1.1. 定 义

一般用"组织培养"这一术语来泛指一切可以使生物组织和细胞在适当培养条件下离体生长和增殖并保留其结构和分化的技术，包括"细胞培养"、"组织培养"和"器官培养"这三个不同层次的概念。按1979年国际组织培养协会专业术语委员会所颁布"专业名词用法建议"和1984年在宁波召开的第二届全国动物组织和细胞培养会议通过的"动物细胞、组织和器官培养中的一些术语的译名和释义"，"细胞培养(cell culture)"指的是细胞在体外条件下的生长，在细胞培养的过程中，细胞不再形成组织。"组织培养(tissue culture)"指的是组织在体外条件下的保存或生长，此时可能有组织分化并保持组织的结构或功能。而"器官培养(organ culture)"则是指器官的胚芽(organ rudim ents)、整个器官或器官的一部分在体外条件下的保存或生长，此时亦能有器官的分化并保持器官的立体结构或功能。

所谓大规模培养技术系指人工条件下高密度大量培养有用动物细胞生产珍贵药品的技术，是生物工业中大量增殖基因工程、细胞融合或转化所形成的新型有用细胞基本的技术。

4.1.2. 研究历史

组织培养技术起源于上世纪所应用的某些胚胎学技术。1885年，Wilhelm Roux记录了鸡胚髓板在温热的盐水中维持其存活若干天。1887年，Arnold用棺木的木髓碎片接种蛙白细胞在盐水小碟中，观察白细胞运动及存活时间。1903年Jolly将蝾螈的白细胞保存在悬滴中维持了一个月。1906年，Beebe和Ewing用动物血培养了传染性狗淋巴肉瘤的细胞。1907年，美国胚胎学家Ross Harrison的实验被公认为组织培养真正开始的标志，他将蛙胚神经管区的一片组织移植到蛙的淋巴液凝块中，在体外存活了几星期，还从细胞中长出了轴突(神经纤维)。其后，Carrel发现鸡胚浸出液对于某些细胞的生长具有很强的促进效应，并把无菌技术方面的知识应用于组织培养技术中。1940年，Earle建立了可以无限传代的一个C_3H小鼠的结缔组织细胞系——L系(曾在体外经甲基胆蒽转化)。1951年，Gay建立了第一个人体细胞系——人体宫颈癌HeLa细胞系。现今，国际上已建立了各种连续的和有限的细胞系和细胞株，其中包括各种克隆、转化株、突变株、杂交细胞株等，估计总数至少在5000种以上。这些体外培养的细胞，除用于生物学和各种基础理论研究外，人们正致力于用一些有分泌功能的细胞形成生物工程的产业。例如能分泌单克隆抗体的杂交瘤细胞株、能分泌胎盘激素的人绒毛膜上皮癌Bewo细胞株、能分泌CEA的人结肠癌细胞株等。由于人类对生长激素、干扰素、McAb、白细胞间素及疫苗等产品的需求，工业规模培养动物细胞已成为生物药业热点。最近在$10m^3$反应器规模上，动物细胞微载体深层培养技术获得成功，使动物细胞大规模培养技术趋于成熟。

4.2. 动物细胞营养及培养基

4.2.1. 动物细胞营养需求

动植物及微生物细胞培养时，所需营养基本类型均为水、碳源、维生素、激素及无机盐等。但动物细胞所需营养要求更高，其碳源大多为葡萄糖，氮源主要为各种氨基酸，含碳、氮的无机物不能作碳源和氮源。如常用于多种细胞培养的Eagle培养基，含13种氨基酸、9种维生素

及多种无机盐，此外还需添加5%～20%小牛血清或适量动物胚胎浸出液，血清来源困难而昂贵，其组成复杂，细胞生长过程难以检测控制，且其中含有多种蛋白质，增加了细胞分泌产物分离纯化的难度。有些细胞（如 HeLaP$_1$）可在无血清培养基中生长。也可采用渐适法使本来在含小牛血清培养基中才能生长的细胞在无血清培养基中生长，如大鼠神经胶瘤细胞 C$_6$经15～20次移植继代培养，即可逐渐取消培养基中小牛血清。开发无血清培养基为动物细胞培养重要内容之一。近年已研制出多种无血清培养基。对血清中有关成分也进行了分析研究，发现其中激素及某些多肽为生长因子。

4.2.2. 动物细胞培养基组成及配制原则

动物细胞培养基是培养动物器官、组织及细胞的营养液体，其化学成分为氨基酸、葡萄糖、蛋白质、核酸类物质、维生素、辅酶、激素、生长因子、微量元素及缓冲系统。有维持液及生长液两种类型，维持液不含或含低浓度小牛血清，生长液含5%～20%小牛血清。动物细胞培养基亦分为基本合成培养基及天然培养基，天然培养基含乳蛋白水解物、酪蛋白水解物、血清及胚胎浸液。目前所研究的无血清培养基主要是在基本合成培养基中加入起血清作用的各类激素及生长因子，如铁转运蛋白、乙醇胺、胰岛素、硒、氢化可的松、维生素 C 及促胃激素等；也有基本合成培养基中加入组织抽提物而构成代血清培养基。总之动物细胞培养基成分相当复杂，应用何种培养基需视培养的组织或细胞而定。

动物细胞培养基配制原则与植物及微生物培养基一致，各种成分按一定比例配成母液，再按要求配合与稀释，然后采用微过滤除菌、分装与贮存，不能采用高温蒸煮法灭菌。配制培养基的溶液为生理平衡盐溶液，由钠、钾、镁的盐酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐及葡萄糖等成分组成，具有维持培养基 pH 值、渗透压及供给必要无机离子作用，常用的生理平衡盐溶液有 Hanks 溶液及 Earle 溶液两种。也可使用 HEPES（*N*-2-hydroxy ethylpiperazine-*N*′-2-ethane sulforic acid）溶液，HEPES 具有较强缓冲作用。

4.3. 动物细胞的大规模培养

大量培养动物细胞可以获得足够数量的有应用价值的细胞，也可以获得足够数量的由动物细胞合成并分泌的那些在临床上、研究中有应用价值的产物。人工培养的肾小管细胞有可能为肾功能衰竭的患者提供新的人工肾；人工培养的肠上皮细胞有可能用以建成人工肠以代替手术切除的肠段；各种有应用价值的单克隆抗体、激素、肽等可以用动物细胞大量培养技术进行工业化生产。

4.3.1. 培养基

工业用动物细胞培养基与实验室培养基基本一致，实验室用培养基需添加5%～10%小牛血清，但对大规模培养动物细胞应用小牛血清，是不经济、不现实的，而且血清产地、批号及动物个体不同，质量差异甚大，给大规模动物细胞培养及产品分离纯化带来许多困难。无血清培养基已有商品市售。无血清培养基主要有3类：(a) 基本合成培养基；(b) 基本合成培养基加生长因子；(c) 基本合成培养基加组织抽提物。前两者称为已知成分培养基，后者又称为代血清培养基。第二类亦称为添加生长因子培养基，其特点是组成物质的种类与数量均为已知，并可按需要增减与删除，可用于培养不同种类的细胞及含血清培养基中不能生长的细胞，也可用于杂种细胞、基因工程细胞及突变体细胞培养。

4.3.2. 培养方法

动物细胞大规模培养与实验室培养相比，培养条件更严格，控制难度更大。其培养方法很多，可概括为悬浮培养和固定化培养两大类。另外有上述两类方法相结合而衍生的微载体培养法。

(1) 细胞悬浮培养法　细胞在培养液中呈悬浮状态生长繁殖的培养方法称为悬浮培养法。其培养方式又有批量法、半连续法及连续法等。适用于培养确立细胞株、杂交瘤细胞、肿瘤细胞、血液细胞及淋巴组织细胞，用于大量生产疫苗、α-干扰素、白介素及 McAb 等药品。其优点在于可连续收集部分细胞进行移植继代培养，传代时无需消化分散，免遭酶类、EDTA 及机械损害，细胞收率高，并可连续测定细胞浓度，还有可能实现大规模直接克隆培养。但此法不适于包括二倍体细胞在内的正常组织细胞的培养。

培养过程中，为确保细胞呈单颗粒均匀悬浮状态，需采用搅拌或气升式反应器，以较低搅拌速度及一定速度通入含5% CO_2的无菌空气，保持细胞悬浮态并维持培养液溶解氧。为使细胞不致凝集、成团或沉淀，在配制培养基的基础盐溶液中不加钙和镁离子。间歇或连续更换部分培养液，可维持 pH 值。工业化动物细胞培养流程如图11所示。

动物组织中细胞密度约为10^9个/mL，为自然界细胞所处最高密度状态。而体外悬浮培养细胞密度一般在5×10^6个/mL 以下。要提高细胞产量需扩大培养规模，规模越大则控制越困难。采用灌流培养法，细胞浓度可达10^7个/mL，为一般悬浮培养法10～100倍。其流程包括新鲜培养基供给系统、培养罐、细胞及培养液分离系统、培养液连续收集装置等。

(2) 固定化培养法　将细胞限制或定位于特定空间位置的培养技术称为细胞固定化培养法。动物细胞几乎都采用固定化方法培养。固定化方法有吸附法和包埋法。吸附法所用载体有陶瓷颗粒、玻璃珠及硅胶颗粒表面；包埋法是将细胞包埋于琼脂、琼脂糖、胶原及血纤维等海绵

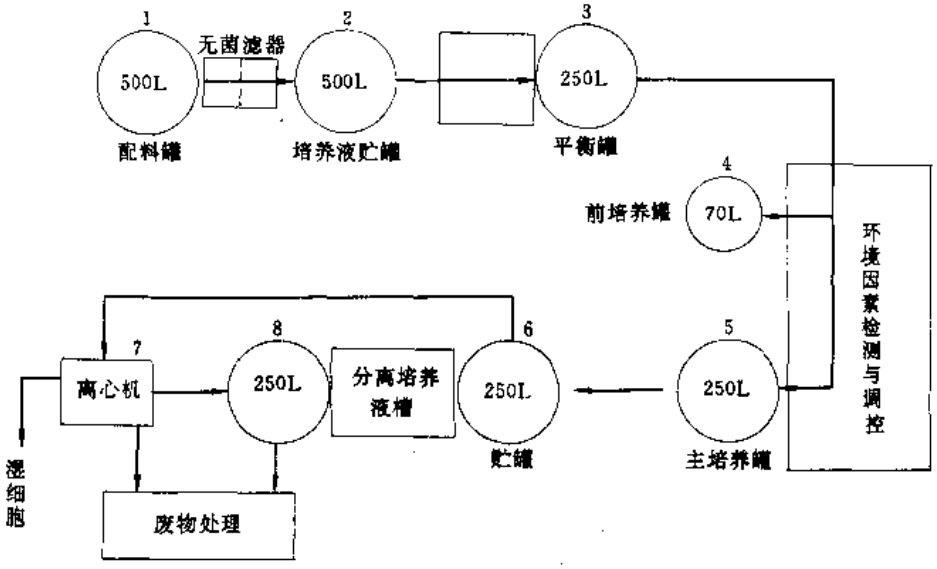


图11 悬浮细胞大规模培养流程图

1—配料罐；2—贮液罐；3—平衡罐；4—种子罐；5—主培养罐；6—收集罐；7—离心机；8—贮液罐

状基质中。固定化培养优点为：(a)细胞可维持在较小体积培养液中生长；(b)细胞损伤程度低；(c)易于更换培养液；(d)细胞和培养液易于分离；(e)培养液中产物浓度高，简化了产品分离纯化操作。

目前已开发的培养装置有多层平板装置、螺旋卷膜培养器、多层托盘式培养器、卷带式培养器、中空纤维及流化床式培养器等。中空纤维培养器属填充床式反应器，其优点是：(a)细胞生长密度高，可达10^8个/mL以上，细胞处于接近生理状态的理化梯度中；(b)营养物质可有效分布，代谢废物可及时排除；(c)细胞培养可达数月，易于实现连续培养；(d)细胞分泌的蛋白质浓度高，产品纯度可高达60%～90%，利于降低成本；(e)反应器体积小并可用于培养多种细胞。

(3) 微载体培养方法 将细胞吸附于微载体表面，在培养液中进行悬浮培养，使细胞在微载体表面长成单层的培养方法称为微载体培养法或微珠培养法。

用于制备微载体的材料必须对细胞无毒而又易于贴附细胞，其密度大于1。目前已被选用的材料有DEAE-Sephadex A_{50}及A_{25}、QAE-Sephadex、经处理的塑料、尼龙、二甲氨丙基聚丙烯酰胺及聚苯乙烯等。制成的微粒直径应为100～200μm，可容纳几百个细胞。目前已有DEAE-交联葡聚糖（如Cytodex 1，Superbeads）、二甲氨丙基聚丙烯酰胺（Biocarrier）及聚苯乙烯（Biosilon）等商品微粒市售。如Cytodex 1干颗粒直径为60～87μm，在培养液中可膨胀成160～230μm，微粒表面积约为0.6m^2/g，相当于7个标准转瓶（φ285mm×110mm）或6块多层托盘用的玻璃培养板（日本东丽公司产品）表面积。

微载体培养法所用容器为培养罐，Cytodex 1浓度为1mg/mL，相当于8000～9000粒/mL，其表面积为10cm^2，较常规培养面积大5倍，细胞生长密度可达10^5个/mL。二倍体及传代细胞培养时用MEM加10%小牛血清为生长液，原代细胞用乳白蛋白水解物加10%小牛血清，若用MEM加0.2%乳白蛋白水解物，细胞生长浓度更大。培养时，培养液、葡萄糖及细胞可同时加入培养器，前24h细胞附于载体上，其后逐渐长成丰满细胞单层。培养条件与悬浮培养法基本一致，如培养原代猴肾细胞时，温度为37℃，pH 7.2～7.3，溶解氧为20%，搅拌速度为60～75r/min，即可获得良好结果。

微载体培养优点在于兼有固定化培养与悬浮培养双重特点，培养过程细胞产物量与常规单层培养相同，通过增加培养罐体积即可达到扩大培养规模的目的，对反应系统检测控制也比较简便。

4.3.3. 培养条件控制

动物细胞与微生物细胞大规模培养有许多相似之处，但动物细胞结构与培养特性不同于微生物，其培养条件亦有很大差异。动物细胞生长缓慢，又具有锚地依赖性，培养时为防止污染，除反应器密封性能良好外，尚需添加抗生素，培养过程还要求培养器、管道及接头处所用材质不释放出对细胞有毒害的物质。此外，在分批培养时，随着细胞生长，营养消耗，必然产生乳酸等代谢物的积累，引起细胞衰退死亡，需更换培养液或移植继代培养。动物细胞培养过程也需控制一定的环境条件，如培养温度、溶解氧、pH、罐压及搅拌速度等。由于动物细胞对环境变化适应能力比微生物细胞小得多，条件控制要求更高。其中特别重要的是溶解氧和pH，培养液中溶氧量

通常采用调节通气量、搅拌转速及空气中氧浓度加以控制，但通气量过大，气泡上升时可能损伤细胞，含血清培养液还会产生大量泡沫。搅拌速度过大，也造成细胞损伤。因此动物细胞培养过程，通常在一定通气量及特定搅拌速度下，通过改变空气中氧浓度来控制溶氧量。pH 的调节通常是在培养基中加入 $NaHCO_3$作为缓冲剂或通入含 CO_2的空气加以调节。当 pH 过低时，减少 CO_2也无法调节时，可添加 NaOH 或 Na_2CO_3等碱性溶液加以调节。

4.3.4. 培养物污染的预防

细菌、真菌、病毒或其他细胞均可导致培养物污染。细菌和病毒的污染较易理解，却不易引起人们的重视。生物的组织材料、操作者自身、培养基、各种器皿甚至环境均可引起污染。显著污染的标志是培养基 pH 值迅速改变，外形模糊，甚至出现漂浮的集落。污染通常表明操作者的技术失误或设备用具的故障。如果组织已被污染，可在培养基中加青霉素（200单位/mL）、链霉素（200μg/mL）和制霉菌素（100单位/mL）。严格地说，细胞应培养在不含抗菌素的培养基中，因为抗菌素对某些细胞有毒。支原体（mycoplasma）特别容易与细胞共生，极难检测。大部分支原体会同培养基中的胸腺嘧啶结合，有些支原体则需要特殊的氨基酸如精氨酸。支原体的污染会导致培养基中营养成分的专一性缺失。卡那霉素（100μg/mL）是一种抗支原体药物，可以抑制其感染，但不能根除。体外培养的细胞有时可能携带潜伏的病毒。如某些小鼠细胞株携带白血病 C 型病毒颗粒。在培养物中，尤其在原代培养物中，还常有多瘤病毒或乳腺肿瘤病毒存在。原代的人和灵长类动物的培养物中，也可能存在其他病毒。据观察大部分细胞的隐潜的病毒感染不影响宿主的功能。更严重的一种污染是其他细胞的交叉污染。许多细胞系的细胞均可被 HeLa 细胞或其他快速生长的细胞所污染，这些细胞过度生长并取代原先的培养物。为防止这种严重的细胞交叉污染，要求在任何时间，在一个工作区中不能有一种以上的细胞系的细胞同时存在。一种细胞系的细胞所用的培养基、器皿、移液管等不能为另一种细胞系的细胞所移用。一旦在同质的细胞群中出现不同形态的集落，则应怀疑是否发生了细胞交叉污染，可用染色体组型及同功酶组型鉴定。

4.4. 动物细胞大规模培养的应用

4.4.1. 生产药物

以往动物细胞培养技术主要用于细胞生理生化、发育及分化等基础理论研究，无需大规模培养。自70年代以后，发现动物细胞培养具有功能全能性，可产生许多有用物质，现已形成了一定规模的动物细胞工程产业。目前动物细胞培养主要产品是具有特殊功能的蛋白质类物质。许多珍贵药品可通过动物细胞培养生产。已实现商品化的产品有口蹄疫苗、狂犬病毒疫苗、脊髓灰质炎病毒疫苗、牛白血病毒疫苗、α及β-干扰素、血纤维蛋白溶酶原激活剂、凝血因子Ⅷ和Ⅸ、蛋白 C、免疫球蛋白、促红细胞生成素、松弛素、激肽释放酶、尿激酶、生长激素、乙型肝炎病毒疫苗、疱疹病毒Ⅰ型及Ⅱ型疫苗、巨细胞病毒疫苗及 HIV 病毒疫苗的抗原、疟疾和血吸虫抗原以及 McAb 等。其中用无血清培养基培养动物细胞生产 McAb，采用气升式培养罐达到1000L 规模，生产周期260h，抗体浓度达到50～500mg/L（为实验室浓度的4～5倍），产品批量达到260g；采用微载体培养法培养人二倍体成纤维细胞生产β-干扰素也达到1000L 规模。工业化培养 Namalwa 细胞生产α-干扰素达到$8m^3$培养罐，被称为“超大规模”动物细胞培养技术。

4.4.2. 应用实例

以组织纤溶酶激活剂生产工艺为例。

组织纤溶酶激活剂（tissue-type plasminogen activator，t-PA）是一种丝氨酸蛋白酶，它与纤溶酶原亲和力较低，而与纤维蛋白亲和力较大，后二者结合后形成的复合物可提高其与 t-PA 的亲和力，使纤溶酶原活化为纤溶酶，它能水解纤维蛋白，导致血栓溶解，对血栓性疾病有较好疗效。人黑色素瘤细胞株培养后可产生大量的 t-PA，其培养液中 t-PA 浓度可达到1mg/L。Bowes 人黑色素瘤细胞株培养法生产 t-PA 的工艺见图12。

细胞单层 —分散→ 细胞悬液 —培养→ 细胞培养物 —分离→ 培养液 —提取→ 提取液
—纯化→ 层析液 —浓缩→ 浓缩液 —精制→ 层析液 —冻干→ t-PA 成品

图 12　Bowes 人黑色素瘤细胞株培养法生产 t-PA 的工艺

5. 植物细胞大规模培养技术

5.1. 概　述

5.1.1. 定　义

植物细胞的大量培养是利用植物细胞体系、通过现代生物工程手段，进行工业规模生产，以获得各种产品的技术。

将植物体的某一部分经无菌处理后于人工培养基上使其细胞增殖，即可按需要进行培养。用于进行植物细胞培养的植物部分称为外植体（explant）。植物的各部分如根、茎、叶、花、果、穗、胚珠、胚乳、花药和花粉等均可作为外植体来进行细胞培养。所形成的脱分化的细胞团称为愈伤组织（callus），将愈伤组织移到液体培养基中

进行培养即为悬浮培养。

植物细胞培养的特性是：(a)植物较微生物细胞大得多，有纤维素细胞壁，细胞耐拉不耐扭，抵抗剪切力差；(b)培养过程生长速度缓慢，易受微生物污染，需用抗生素；(c)细胞生长的中期及对数期，易凝聚为直径达350～400μm的团块，悬浮培养较难；(d)培养时需供氧，培养液粘度大，不能耐受强力通风搅拌；(e)具有群体效应、无锚地依赖性及接触抑制性；(f)培养细胞产物潴留于细胞内，且产量较低；(g)培养过程具有结构与功能全能性。

5.1.2. 研究历史

早在1956年，美国 Routier 就提出了从植物细胞培养物合成天然产物的专利，试图摆脱自然条件的限制，在人工控制条件下，利用植物细胞的大量培养，工业化生产各种药物。1959年 Tulecke 和 Nickell 首次采用大体积(20L)的硫酸瓶进行了蔷薇(*Rosa sp.*)茎段的细胞大量培养。1967年 Kaul 和 Staba 采用发酵罐对小阿米(*Ammivisnaga*)进行了细胞大量培养的研究，并从细胞培养物中得到了第一个药用成分呋喃色酮(visnagin)，呋喃色酮的含量占细胞干重的0.31%，并以晶体形式得到鉴定。

1976年，在联邦德国 Munich 召开了第一届国际药用植物细胞与组织培养会议，而使植物细胞大量培养的研究出现了新的里程碑。现今植物细胞大量培养的研究取得了很大的进展，相当数量的植物种类已实现了商品化或正要进行商品化生产。如烟草和人参细胞培养规模已达20kL，大规模培养紫草细胞从中提取紫草色素和培养人参根以生产食品添加剂分别于1984年和1988年成功地进行了商品化生产。紫草素成为第一个通过细胞大量培养方法获得的商品。人参培养物中人参皂甙的含量和组成与栽培的人参根几乎完全一致。培养物中人参皂甙的产量为500mg/L。1988年日本开始销售加入人参细胞培养抽提物的葡萄酒，以"曼氏长寿泉"的商品正式投放市场而成为第一个组织培养食品。此外，从毛地黄(*Digitalis lanata*)细胞培养物通过生物转化生产地高辛(digoxin)和黄连(*Coptis japonica*)细胞培养生产黄连碱(coptisine)均实现了工业化生产。长春花、三分三(*Anisodus acutanglus*)、彩叶紫苏(*Coleus blumei*)等细胞大量培养也达到中试水平。

5.2. 植物细胞营养及培养基

5.2.1. 植物细胞营养需求

植物细胞生长所需营养较微生物细胞复杂，除水分外，其他营养成分可分为如下几类：(a)无机营养物，如N、P、K、Ca、Mg、Fe、Cu、Mn、Zn、B、Mo及I等；(b)维生素，如维生素B_1、B_6、烟素、肌醇、生物素、泛酸钙及叶酸等；(c)碳源，如蔗糖、葡萄糖、木糖、甘露醇及山梨醇等；(d)天然物，如水解乳蛋白、水解酪蛋白、椰乳、酵母提取液、香蕉汁、荸荠汁、生梨汁及苹果汁等；(e)植物激素，如生长素(吲哚-3-乙酸，IAA)、赤霉素(GA_3)、细胞分裂素(细胞激动素，即6-苄氨基嘌呤，BA)、脱落酸(ABA)、乙烯萘乙酸(NNA)、2,4-D及吲哚丁酸；(f)氨基酸类；(g)核酸及其水解物；(h)其他成分，如氯化胆碱、胆质素等。制备固体培养基时则需加琼脂。

5.2.2. 植物细胞培养基组成及配制原则

植物细胞、花粉及原生质体培养的培养基组成有所差异，其中培养原生质体及悬浮细胞的培养基组成最为复杂。

由于植物细胞培养基组成成分较多，各成分性质与用量不同，因此对配制方法有一定要求，其配制过程有母液配制、配合、稀释、pH调节、分装、包扎及灭菌等步骤。配制原则如下。

(1) 母液配制　配制时各成分浓度较应用浓度均扩大一定倍数，使用时稀释。蔗糖及葡萄糖等物质以固体形式加入，各物质母液加完后，用蒸馏水稀释到规定容积。

(2) pH调节与分装　细胞生长最适pH通常为5.8～6.0，常用1mol/L HCl或1mol/L NaOH溶液调节，配固体培养基时，将琼脂置于已配培养基中浸泡后再煮沸至全溶，然后分装于平皿内，通常装量为容量的⅙～¼。

(3) 包扎与灭菌　培养基分装后用棉花塞外加牛皮纸包扎，在103.4kPa (15 lbf/in²)压力下121℃消毒灭菌20min，冷却后用于接种。

5.3. 植物细胞大规模培养

植物细胞大规模培养，其目的在于通过在人工控制下高密度大量培养有益植物细胞获得细胞、初级及次级代谢产物、种苗或用于生物转化。尽管植物细胞实验室与工业化培养在技术上有许多相似之处，但培养基、培养方式、设备及条件等有很大差别。

5.3.1. 培养基

确定植物细胞工业规模培养的培养基是个重要而复杂的问题。首先植物细胞培养基较微生物培养基复杂得多，且工业化培养基又不同于实验室培养基，即便是工业化培养本身，因培养目的及培养阶段不同而采用不同培养基。植物细胞生长需考虑其营养需求，但适宜于细胞生长的培养基，不一定适合于生产次生代谢产物及其他目的，通常需根据培养目标设计相应培养基，生产次生代谢产物时，除选用促进细胞生长培养基外，尚需设计提高次生代谢产物产率的培养基，待细胞生长至静止期时用以

生产次生代谢产物，如 Morris 在长春花细胞悬浮培养过程中对培养基进行优化研究并考察其蛇根碱、阿玛碱及其他生物碱产量的变化，发现细胞生长阶段和产物生产阶段采用不同培养基，各种产物均有不同程度增加，说明不同培养阶段必须采用不同培养基；又如在锦紫苏悬浮细胞培养时，首先从15种培养基中筛选出迷迭香酸产率高的 B_5 培养基，经试验其中添加2,4-二甲基苯氧乙酸作为激素，再用于培养锦紫苏细胞，产物生成量提高40%；将蔗糖浓度由2%提高到7%，产物量又增加13%；添加迷迭香酸合成前体 L-苯丙氨酸浓度达到500mg/L，产物量又明显提高，产物累积量达到干细胞13%～15%。可见，在培养的不同阶段采用不同培养基以促进细胞生长及其他培养目的，是十分重要的。

5.3.2. 培养方法

植物细胞大规模培养方式主要是悬浮培养法，其中包括分批培养法、半连续培养法及连续培养法，其次是固定化培养法。

(1) 分批培养法　培养基一次性加入反应器后于适当条件下接种并培养一定时间将反应体系一次性取出的操作方式称为分批培养法。以往曾采用平叶轮式培养器，通过搅拌使细胞转动，但细胞易破碎，通气受限制，易受污染。目前主要采用气升式反应器，其培养过程用通气代替搅拌，细胞产量高于平叶轮培养器。本培养方法中植物细胞生长规律与微生物相似，随着细胞增长，培养液营养物质不断下降。细胞增长过程也分为延迟期、对数生长期、转换期、静止期及衰减期等阶段。

研究证实，次生物质累积量最大时间在细胞生长后期，此时称为生产期。可对分批培养法进行改进，建立二阶段培养法，即用作两个培养反应器，第一反应器使用适合于细胞生长培养基以繁殖细胞，第二个反应器采用适合于产生次生物质的培养基生产有用物质，如采用二阶段培养法生产紫草素时，在第二反应器中用提高 Ca^{2+} 浓度的培养基培养紫草细胞，培养液中紫草素含量达到1.5g/mL，从而使紫草素生产实现商品化。

(2) 半连续培养法　在反应器中投料和接种培养一段时间后，将部分培养液和新鲜培养液进行交换的培养方法称为半连续培养法。反应过程通常以一定时间间隔进行数次反复操作以达到培养细胞与生产有用物质的目的。此法可不断补充培养液中营养成分，减少接种次数，使培养细胞所处环境与分批培养法一样，随时间而变化。工业生产中为简化操作过程，确保细胞增殖量，常采用半连续培养法，有些植物细胞及其他物质产量，用半连续培养法较分批法为高。

(3) 连续培养法　采用连续培养反应器，在投料和接种培养一段时间后，以一定速度连续收集细胞与培养液，并以同样速度供给新鲜培养基，此种培养方式可使细胞生长环境长期维持恒定，如烟草 BY-2细胞曾采用连续培养达66d，培养规模达20m³，连续培养法细胞生产能力一般较分批法高，但因细胞生长缓慢，培养时间长，要维持系统无菌状态，技术条件要求相当苛刻。故在培养特定细胞或生产次生物质时，单罐连续培养法不一定是最适宜方式。常使用二阶段连续培养法，其过程是于第一罐中投入适于细胞增长培养基并连续流入培养基，而于第二罐中投入产生次生物质的培养基，同时连续流入培养基。第一、二罐间通过管道连接，第一罐培养液不断流入第二罐，同时第二罐培养液连续放出，例如用二阶段连续法生产烟草细胞，于第一罐中投入适于细胞增殖的培养基，第二罐投入低氮源培养基，细胞生长速度达6.3g/(L·h)。

(4) 固定化培养法　植物细胞生长后期，生长速度降低，有利于细胞分化及次生物质积累，如许多生物碱通常在细胞培养物致密及生长缓慢时积累最多，表明细胞成块而趋于分化时，细胞块中各个细胞处于一定理化梯度下，细胞功能产生明显而微妙的变化，有利于次生物质积累，此现象与完整植株相似，因此提出植物固定化培养技术。固定化培养采用固定化反应器，这类反应器有网状多孔板、尼龙网套及中空纤维膜等形式，将细胞固定于尼龙网套内装入填充床，或固定于中空纤维反应器的膜表面，或固定于网状多孔板上，使细胞处于既有梯度分布又有多个生长点的反应器中，投入培养液循环培养，或连续流入新鲜培养液实现连续培养和连续收集培养产物，必要时也通入净化空气而代替搅拌的培养方式。固定化培养法优点在于细胞位置固定，易于获得高密度细胞群体及建立细胞间物理学和化学联系，维持细胞间物理化学梯度，利于细胞组织化，易于控制培养条件及获得次生产物。如将辣椒细胞固定于聚氨基甲酸乙酯泡沫中，生命力维持在23d 以上，辣椒素生成量较悬浮培养细胞高1000倍，其中第五天及第十天分别达1.589和3.184mg/(g·L)，若加入苯丙氨酸及异构辣椒素等前体物，则辣椒素产量可增加50～60倍。

5.3.3. 影响细胞培养因素

(1) 细胞种质影响　植物细胞具有完整植株全部遗传信息，单个细胞具有结构与功能全能性，因而外植体来源并不影响细胞生长规律及次生物种类，但在大多数情况下，培养细胞的次生物质形成量不高，其原因常被认为是培养细胞的形态分化受到抑制，其化学特性也随之丧失。不少报道观察到从愈伤组织分化出的器官或苗，次生物质的含量和类型与原植物一致，但也有不少次生物质如人参皂甙、紫草素、蛇根碱的含量是以细胞培养物为基础的。报道有近20种植物细胞培养物其次生物质含量超过原植物。细胞种质是影响细胞培养的重要因素，因此应选择生长速度快及次生物产率高的细胞为培养材料，但

次生物质含量高的部位不一定是其产生部位，如尼古丁是在烟草根部细胞内合成后输送到叶部细胞内的。植物细胞的生长受很多因素的影响，就细胞本身而言，与微生物相比，植物细胞繁殖倍增时间长，悬浮培养细胞加倍时间为20～60h。另外植物细胞在发酵罐中生长时常常聚成团块，很难在培养液中达到高细胞密度，细胞生长速度慢，必然生长周期长，不仅增加了成本，还增加了污染的可能性。

其中最主要的是植物细胞抗切变能力很低。这就要求我们努力研制和改进适应于植物细胞培养的培养装置（发酵罐），目前气升式发酵罐被认为最适合于植物细胞培养。另外，植物细胞悬浮培养时常成团及附壁生长，在指数生长期后期，由于多糖分泌，培养液粘滞，细胞贴壁，形成很大细胞，既影响反应器混合，又易导致大细胞团内的营养缺乏，常通过机械方法（反应器结构）及添加钙离子、乙二胺四乙酸、细胞分裂素等，以控制细胞团大小。一定大小的细胞团对细胞生长及生产物形成有利。

植物细胞和微生物细胞在生理和生产上有许多差异，列于表8。

表 8 植物细胞与微生物的区别

特 征	微 生 物	植物细胞
大小	2μm	大于105μm
存在状态	单个细胞	聚集成团
形成克隆	容易	困难
加倍时间	大于1小时	几天不等
接种密度	小	大
染色体数目	单倍体，二倍体	各种都有
抗切变能力	强	弱
变异性	小	大
发育	形成孢子和假菌丝	形成器官和胚胎
通气量	高于1～2vvm①	低于0.2～0.3vvm①
产物存在方式	常分泌到培养基	常存在于液泡中

① vvm＝体积/(体积·时间)，时间以 min 计。

(2) 培养条件的影响 植物细胞培养受到多种外界因素影响，其中主要如下。

a. 培养基成分的影响 培养基中碳源、氮源、无机盐及生长调节物质对细胞生物量的增长率及次生物产率均有很大影响。碳源主要影响培养细胞的生物量，目前应用最多的是蔗糖。细胞培养使用的氮源主要为无机氮 NO_3^- 和 NH_4^+，不同细胞所需氮源不同，此两种氮源的配比是重要的，有些植物细胞需要有机氮源如氨基酸、尿素等。培养基中的无机离子、微量元素及生长调节剂也有重要作用，常用的生长调节剂为细胞生长素和细胞激动素，还有赤霉素、2,4-D 等，如2,4-D 可抑制烟草细胞尼古丁产量，α-萘乙酸（NAA）却可提高橙叶鸡血藤悬浮细胞培养物中蒽醌产量。此外，由于植物细胞内的复杂酶系可催化多种反应，在植物细胞培养基中添加某些前体物可提高次生物产率，如在紫草细胞培养基中添加 L-苯丙氨酸可使紫草素产量提高三倍，又如在辣椒细胞培养基中添加香草胺及异构辣椒素等前体，可使辣椒素产量提高100倍。工业上应根据培养对象的具体情况改变培养基组成。

b. 光照影响 植物细胞培养中，光照时间长短、光质及光的强度对次生物产率有不同影响，如在连续红光或远红光作用下，玫瑰细胞培养物形成的挥发油成分与连续黑暗培养相似，而用蓝光和白色荧光照射15h 或24h 所形成的成分相似，但不同于暗培养。有时光照对某些次生物质的合成有抑制作用，如烟草 NC 2521细胞培养物连续暗处理，其尼古丁含量高于连续光照处理。有些植物细胞次生物产率不受光照影响，如橙叶鸡血藤细胞培养物的蒽醌产率及烟草细胞培养物的泛醌产率均不受光照影响。植物细胞培养过程，光照影响是复杂的，需根据不同培养对象，采取不同光处理措施。

c. 温度影响 温度对植物细胞培养有一定的影响，如烟草 NC 2512细胞分别于20℃、25℃及30℃培养时，发现20℃及25℃时细胞生长速度均良好，但25℃时尼古丁产率最高。又如甘薯悬浮细胞培养物从30℃和32℃向25℃转移后，对培养基中蔗糖及氨利用率下降，细胞生长速度减慢。温度对植物细胞培养有影响，但无一定规律可循；一般来说，细胞培养物的最适生长温度为25～30℃。

d. pH 的影响 最有利于植物细胞培养的 pH 为5～6，常用植物细胞培养基都有一定缓冲性质，培养过程中 pH 变化较小，但某些培养过程中 NH_4^+ 氮被利用后 pH 下降，而 NO_3^- 氮被利用后 pH 上升，有必要在培养过程中调节 pH 使适宜于细胞生长和次生物生成。如甘薯细胞培养时维持其 pH 为6.3，次生物产量较不控制 pH 高一倍，当 pH 降到4.8时其色氨酸累积完全抑制。

e. 搅拌与通气的影响 细胞生长过程需维持其正常呼吸作用，通气量应适当，过高的通气量可能影响细胞的生长和次级代谢物的形成，通气一般用含5% CO_2 的洁净空气。搅拌速度通常为150r/min，过快则易破坏细胞。在生物量增加时，培养液的流动逐渐受阻，会出现越来越多混合不到的区域，形成一个多相系统而使生长变慢。另外还有泡沫问题，由于植物细胞在生长后期分泌大量的多糖和蛋白质，使培养物发粘，细胞被气泡、蛋白质和多糖混合的泡沫所包围，逐渐在培养物顶上形成一层覆盖物并越积越厚。在大量培养时还会出现“逃液现象”。使用消泡剂时要考虑是否影响植物细胞的生长。

f. 接种量的影响 对于每一细胞系都有合适的接种量。接种量决定于植物细胞培养物开始生长所需时间，

植物细胞的生长有其最低密度效应，如果接种量低于某一临界值，接种后细胞生长将会很慢。接种量一般在10%～30%，高的达50%。

总之，植物细胞培养过程，影响细胞生物量及次生物产量的因素很多，有时不同因素之间尚有相互制约作用，要考虑大量细胞培养时细胞的生长与发育、次生物质的生产以及该物质是否能分泌到细胞外等，需根据具体培养材料进行反复实验，摸索出最适宜培养条件。

5.4. 植物细胞大规模培养新技术

植物细胞大量培养的研究虽然取得了很大进展，但到目前为止真正进入工业化生产的例子仍然非常有限。主要原因在于培养的植物细胞生长缓慢，次生代谢物的含量太低以及生产能力的不稳定性，致使进行工业化生产成本太高。为提高产物含量、降低成本，各国学者进行了大量深入的研究，取得了很大进展，一些新技术、新方法已进入实用阶段。

5.4.1. 发状根培养技术

发状根（hairy root）是双子叶植物受发根农杆菌（*Agrobacterium rhizogenes*）感染后产生的，常用发根农杆菌有LBA9402、ATCC15834、A4等菌株。在感染过程中，发根农杆菌Ri质粒T-DNA转移并整合到植物核基因组中，其Ri质粒DNA含有根诱导基因（Rol C，Rol B）。该基因能编码特异性的β-葡萄苷酶类（β-glucosidases），这些酶能催化细胞生长素和细胞分裂素从其相应的*N*-葡萄苷上释放出来。由于分化成器官培养，尽管诱导产生的毛状根的形状是无序的，但其生长快速，次生代谢物含量一般比悬浮培养细胞高，且能够合成某些悬浮培养细胞不能合成的次生代谢物，因此发状根培养技术被认为是生产植物次生代谢物的一条新途径。

毛状根具如下特点。

（1）激素自养　在其培养过程中无需像愈伤组织或悬浮细胞培养时加入外源激素。某些植物毛状根不仅在其生长过程中产生次生代谢物，在其根停止生长后仍产生次生代谢产物。

（2）次生代谢产物含量高且稳定　毛状根中次生代谢产物的含量与天然生长的植物根相同，而愈伤组织或悬浮细胞中次生代谢物的含量一般均大大低于天然植物。

（3）增殖速度快　有些植物的毛状根在一个生长周期中可增殖千倍以上。

发状根培养技术80年代中期开始应用于次生代谢物生产，吉川等通过人参（*Panax ginseng*）愈伤组织诱导出发状根，在无外源激素的条件下，其生长速度是用激素诱导根的2倍，人参皂甙含量最高可达干重的0.95%，高于再生根（0.91%）和天然培根（0.4%）的含量。下村等诱导紫草（*Lithospermum erythrorhizon*）再生植株产生发状根，发状根在2L气升式反应器中生长迅速。通过与反应器连接的Amberlite XAD-2大孔树脂柱将发状根分泌到培养基中的紫草素回收，每天可吸附5mg紫草色素，连续生产达220d。Parr等通过诱导长春花（*Catharanthas roseus*）形成发状根，从发状根中检测到了长春碱，长春碱和长春新碱是存在于长春花中的具有抗癌作用的双体吲哚生物碱，通过长春花细胞培养一直未能得到这两种生物碱，这说明发状根能合成某些悬浮培养细胞不能合成的次生物质。

5.4.2. 两相培养技术

植物培养细胞所合成的次生物质一般贮存于胞内，有些虽然能分泌出来，但量很少。如何使胞内次生物质分泌出来并加以回收，是提高含量、降低成本及进行细胞连续培养的关键。近几年来，有人尝试将两相培养技术应用于植物细胞培养，证明是一项有用的技术。

建立植物细胞两相培养系统需满足以下几个条件。

（1）添加的有机物质或多聚吸附物对植物细胞无毒害作用，不影响细胞的生长与产物的合成。

（2）产物能较容易地被有机物质吸附或者溶解于有机相中。

（3）两相较容易分离，这对大规模培养尤为重要，这不仅影响到两相的循环效果，而且有利于产物的回收，使有机相损失少，降低回收成本。

（4）有机物质或多聚吸附物不吸收培养基中的有效成分，如激素、有机物等，以免使细胞的生长受到影响。

不少植物细胞培养已成功地建立起两相培养系统，证明能使次生代谢物含量大幅度提高。如Kim等报道在紫草悬浮培养细胞第二步培养时添加十六烷原位提取紫草素，可使其含量提高7.4倍。Payne等在培养的长春花细胞中加入Amberlite XAD-2大孔吸附树脂，可以促进阿玛碱及蛇根碱的合成，使吲哚生物碱的含量提高。花菱草（*Eschscholtzia californeca*）悬浮细胞培养中加入一种液体硅胶，使血根碱的含量大幅度提高，为对照的10倍。

两相培养不仅可以使分泌出的次生物质被吸附，还能使原来贮存于胞内的次生代谢物分泌出来。如孔雀草（*Tagetes patula*）发状根所合成的噻吩有1%左右分泌到培养基中，在培养体系中加入十六烷可促使30%～70%的噻吩分泌出来。蓬子菜（*Galium vernum*）悬浮培养细胞合成的蒽醌全部贮存于胞内，但加入两种多聚吸附物Wofatit ES和Amberlite XAD-2后，可使相当一部分蒽醌分泌出来，其含量也比对照分别提高1.9和3.6倍。

5.5. 植物细胞大规模培养技术的应用

植物细胞大规模培养的产物有种苗、细胞、初级及次级代谢产物和生物大分子等，其中许多产物在医药、食

品、化工、农业及林业中具有重要应用价值。

5.5.1. 植物细胞生产

植物细胞工业规模的培养首先是细胞生物量的增长，细胞即为重要产品之一。如人参细胞培养规模已达到2m³，收集湿细胞，冻干，得活性人参细胞粉，既是保健食品原料，亦可作为药材，其中除含人参皂甙外，尚含有天然人参所不具有的酶类及其他活性成分，其保健作用优于天然人参。又如紫草细胞培养，规模达到750L，所得紫草细胞可直接用于制造口服或外用消炎剂，也可用于提取紫草素；此外，日本曾用二阶段培养法培养收集烟草细胞作为香烟原料，其培养规模达到20m³，细胞产率超过6.3g/(L·h)。

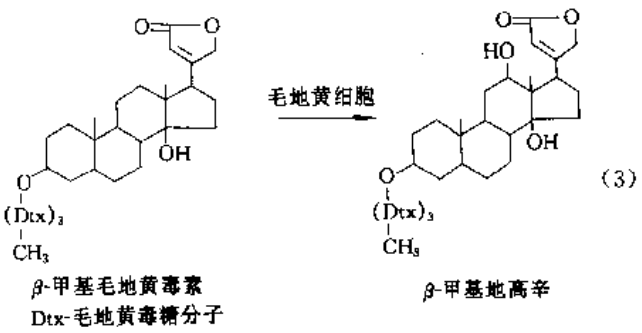
又如采用植物细胞大规模培养技术生产各种中草药细胞，如培养的人参细胞所含有效成分较天然植物组织为高，其人参皂甙(ginsengoside)含量较天然植物高5.7倍，又如培养烟草细胞，CoQ_{10}含量较天然植株高16.3倍，而橙叶鸡血藤细胞培养细胞中蒽醌含量较天然植株高8倍。由植物细胞培养将可以创造新型的中草药。

5.5.2. 初级及次级代谢产物

目前来自植物细胞培养的有用物质有400种左右，包括色素、固醇、生物碱、维生素、激素、多糖、植物杀虫剂及生长激素等数十个类别。植物细胞培养生产各类初级及次级代谢产物不受地理环境及气候等自然条件影响。目前已实现工业化培养的细胞有烟草、人参、紫草、洋地黄及黄连等多种。今后有希望实现工业化生产的品种有苦瓜细胞的类胰岛素、喜树细胞的喜树碱、十蕊商陆细胞的植物病毒抑制剂与抗菌素、莨菪细胞的天仙子胺及L-莨菪碱和红古豆碱、东莨菪细胞的蛋白酶抑制剂及油麻藤细胞的左旋多巴等。

5.5.3. 生物转化

利用植物培养细胞为酶源使某种前体化合物生成相应产物的技术称为生物转化，亦称植物细胞转化。植物细胞内含有催化酯化、氧化、还原、皂化、羧基化、异构化、甲基化、羟基化、环氧化、葡萄糖基化及去甲基化等反应的酶类，可使相应原料生成有用化合物，如毛地黄细胞培养物可使β-甲基毛地黄毒素转化为β-甲基地高辛，反应见式(3)。



反应采用32g生产期固定化毛地黄细胞，连续转化70d，活力仍保持70%。在200L转化规模上，3个月期间获得了0.5kg β-甲基地高辛。目前已进入4m³规模工业化试验，成为植物细胞转化反应典型实例。

5.5.4. 应用实例

以三七(*Panax notoginseng*)细胞培养工艺为例，三七是人参属名贵中药材之一，也是云南白药重要成分，具有止血、补血及强身作用，对冠心病及脑血管疾患也有治疗作用。其主要有效成分之一是皂甙。目前对三七的需求量不断上升，供不应求。三七细胞培养技术为提供足够的三七药材开辟了新途径，如图13所示。

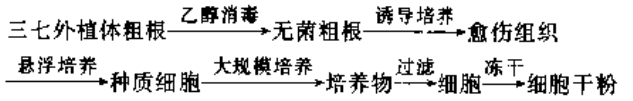


图13 三七细胞培养技术新途径

6. 基因重组微生物的培养技术

6.1. 概 述

近年来，重组DNA技术(基因工程)已开始由实验室走向工业生产，走向实用。由工程菌产生的珍稀药物如胰岛素、干扰素、人生长激素、乙型肝炎疫苗等基因工程产品已获准生产并已先后供应市场，基因工程不仅保证了这些药物的来源，而且可使成本大大下降(见基因工程)。

1972年，美国科学家报道了异种基因在试管内结合和导入活细胞的实验；次年，又报道了异种基因在活细胞中表达。从此，各国纷纷开展有关重组DNA技术的研究。研究初期，因担心这些实验潜在的危险性而一度中断。后来通过改进的安全性评价，这类研究又蓬勃开展起来，并不断取得进展。迄今，利用重组DNA技术主要集中在所需DNA的分离、新宿主载体系统的开发、性状表达技术等基础研究方面。然而，实际应用中，必须用这项技术大量生产有用的蛋白质，为此就要开发基因重组菌的培养技术。

从本质上讲，基因重组菌的培养与普通微生物的好氧培养并无两样，但也有其特点，而且有较特殊的防护要求。从培养工程的角度，基因重组菌的培养应考虑营养源浓度的控制(碳、氮源、氨基酸、溶解氧等)、解除抑制生长的代谢产物；从生物学上则要考虑质粒的稳定性、质粒拷贝数的控制、转录效率的提高与控制、翻译效率的提

高及向菌体外分泌等主要因素。

6.2. 基因重组工程菌的生物安全性问题

1974年，提出了 DNA 重组实验具有潜在生物危险性的问题。后来美、日等国都制定了有关 DNA 重组实验的准则，即进行构建异种 DNA 重组分子，转入活细胞，以及使用重组体的实验所应遵循的规程。其目的是保证实验的安全和推动重组 DNA 的研究。目前大多数专家认为 DNA 重组研究潜在危险被过分夸大了，相信 DNA 重组技术通常不会超出像在宿主、载体、DNA 溶剂及所使用的物理仪器所产生的危险。当然对长期接触新微生物物种及产品的工作人员和向环境释放基因工程菌方面，应该考虑其生物安全性（biosafety）问题。

6.2.1. 安全防护基本要求

在基因工程细胞培养过程中，为防止载有抗性基因及病毒基因的工程细胞向外界扩散及在生物界传播的危险，世界各国均参照防止病源微生物污染的措施，制订了使用和培养基因工程细胞的管理条例，并规定消灭活菌。根据对实验安全度的要求，规定了 P1～P4级物理密封及 B1～B2级生物学密封两方法。

物理密封是将基因工程细胞密封于设备内部，防止其扩散至外界及传染给操作者。当培养规模在20L 以下时，物理密封包括密封设施、实验室设计及实验注意事项等内容，密封程度分为 P1～P4级，级数越大，密封水平要求越高。在生物学密封中，要求使用在特殊培养条件下才能生长的宿主，同时要求所用载体对宿主具有高度专一性，由此获得的基因工程细胞则不易扩散至外界，其密封程度分为 B1级和 B2级，B2级的密封程度要求最严格。

基因工程细胞工业化培养过程中，对企业设备的物理防护要求分 BL1-LS、BL2-LS、BL3-LS 三级，要求逐级升高，BL2-LS 及 BL3-LS 要求相当严格。工业化生产中应在 BL1-LS 设备条件下培养，BL1-LS 标准的基本要点是：(a)要求能在密封状态下实现内部灭菌的培养装置，以防止重组细胞外漏；(b)培养装置中排出的气体需经除菌滤器过滤后排出；(c)若使用易产生气溶胶设备时，需安装气溶胶收集箱等。因此，在设计基因工程细胞培养设备时，既要防止外界杂菌的侵入，也应防止基因工程细胞的外漏。

6.2.2. 基因重组工程菌外漏的防止措施

在普通通气搅拌培养罐中培养微生物可能发生外漏的部分和操作，归纳起来有如下几方面。(a)排气；(b)机械密封；(c)接种；(d)取样；(e)排液(输至下一工序)；(f)培养后的灭菌（通入湿热蒸汽）。针对这些装置部分及操作应采取一些措施以防止菌体外漏。

(1) 排气　排出的气中含有大量气溶胶，培养液呈泡沫状。它们从排气口向外排出，重组菌也容易随之外漏。以往培养病原菌时，为防止菌体外流，采取加药槽的方法。排气仅通过药剂还不能完全灭菌。图14是基因重组菌培养装置中普遍采用的排气除菌系统。为减少培养液的蒸发量和降低排气的相对湿度，在罐排气口外安装冷却冷凝器，其后是加热器。用电热器将排气加热至200℃，再通过除菌滤器。除菌滤器有用多孔填料除菌的膜型滤器和深度滤器。

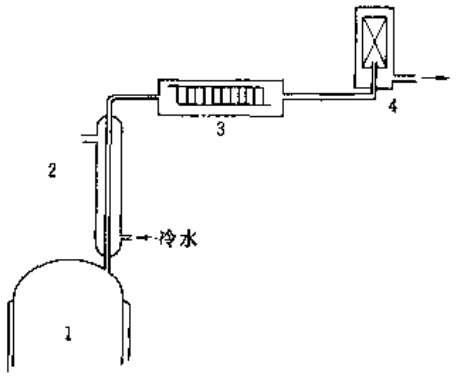


图 14　排气除菌处理示例

1—培养罐；2—气体冷凝器；3—电热器；4—深度型滤器

(2) 机械密封　通气搅拌型培养罐中贯穿罐的搅拌轴须与传动部连结。作为这部分的轴封使用的是机械密封，有单机械密封和双机械密封之分。密封部分因高速旋转产生摩擦热，需冷却和润滑。单密封培养液会一点一点地渗入密封面，很有可能经此流出。灭菌时的热膨胀差也会使流出量增加。所以单机械密封的培养罐不可用于基因重组菌的培养。

双机械密封结构采用高于罐内压力，将贮存于另一润滑液槽中的无菌水压入机械密封部，用作轴封润滑液。上、下两部分即使有一部分的密封有渗漏，培养液也几乎无外漏危险。但上、下两方同时溢漏时，培养液亦有可能外漏。培养基因重组菌时，采用上部搅拌轴的双机械密封以减少泄漏危险。

用磁力搅拌方式即可避免机械密封的外漏。10L 以下的培养装置一般采用磁力进行传动力传动。大罐会出现磁力不足、轴承磨损等问题。基因重组菌的培养罐一般采用双机械密封的上搅拌方式。

(3) 接种　普通培养罐接种方法，由于接种口不大，由操作差错会发生向四周洒漏的危险。往罐里直接接种的方法是不安全的。工程菌的接种法是将种子瓶与培养罐以管柜连接后，用无菌空气加压压入的方法。另一种方法是先把种子菌液在安全柜内移至接种用的小罐中，再将其与培养罐连接，用蒸汽对连接部分进行灭菌后，把种子罐中的种子液接入培养罐。

(4) 取样 普通培养罐取样管道，取样时会流出样品。取样后对样品管道灭菌时，未灭菌的培养液污水被排至排水管内。应采用取样工具在培养液不接触外气的条件下取样。这种取样工具有连结器连接取样管道的部分与污水排放管道部分，用高压灭菌器使其灭菌或是连接后用蒸汽灭菌，灭菌结束后将样品从罐中取出送入样品管中。取完所需量的样品，卸下之前对取样管道再次灭菌。卸下经灭菌的连结器，在安全柜中卸下样品管。取样中使用的排水管道与废液灭菌贮罐相接，取样及灭菌时产生的排水一并贮存于罐内，经灭菌后排出。另外还有通过双层橡皮膜，用注射器取样的方法；把可移动的完全密闭型的球形箱与取样管连接，在箱中取样的方法等。但是这些操作都由人工控制，操作中难免出错。为了减少操作人员接近基因重组菌的机会，尽量不用人工操作，采用自动取样装置最为安全。取样过程采用程序系统控制，取出的样品保存于冷库内，冷库内的空气经滤器过滤，内部也可进行灭菌。

(5) 排液 培养后将培养液输送至贮罐等下一道工序时也有可能产生气溶胶和重组菌的扩散。安全的方法是在培养开始前就将排液口与下端工序相连进行灭菌，这样培养一结束即可直接输送培养液。如果排液口未与下段工序相接，应与连结废液灭菌贮槽等相连接，以便灭菌后再排放污水。

6.3. 基因重组工程菌的稳定性问题

研究发现，工程菌在保存过程中及发酵生产过程中表现出不稳定性，基因工程细胞工业化培养中，产物的产率往往比实验室培养低。工程菌的稳定性问题已日益受到重视并成为基因工程成果转变为生产力的关键之一。

6.3.1. 工程菌不稳定性的表现

工程菌不稳定的结果将使我们得不到预期的目的基因的产物（或产量）。工程菌的不稳定实际上包括质粒的不稳定及其表达产物的不稳定两个方面。具体表现为下列三种形式：质粒的丢失；重组质粒发生DNA片段脱落；表达产物不稳定。

为考察质粒稳定性，在此引入质粒保持率 F_n 的概念，F_n 表示分批培养中细胞分裂 n 次后，培养液中基因工程细胞数与总细胞数的比值，即：

$$F_n=\frac{\text{培养液中基因工程细胞数}}{\text{培养液中细胞总数}}\times 100\%$$

假定在分批培养过程中，细胞在对数生长期每次分裂时，其质粒丢失率为 ρ，则 F_n 为：

$$F_n=\frac{1-\alpha-\rho}{1-\alpha-\rho\cdot 2^{n(\alpha+\rho-1)}}$$

式中 α 质粒丢失菌株与质粒保持菌株的比值；

n——细胞分裂次数。

理论上基因工程菌载荷外源性基因，培养过程细胞大量合成外源性产物，其负荷大于质粒丢失菌株，故基因工程菌株比生长率 μ 通常较质粒丢失菌株小。培养处于最理想的稳定状态时，亦为质粒最稳定状态，此时 F_n 值接近于1.0；但在无选择压力下，α 值越大，F_n 越低，即质粒稳定性越差。

宿主细胞的生长优势对工程菌的发酵极为不利，如果宿主细胞具有生长优势（$\mu^->\mu^+$），那么即使质粒丢失率很小，在经过数代后，也会出现大量的无质粒细胞。当接入的种子含有无质粒细胞，引起的后果就更严重。有时质粒不稳定并非由于质粒丢失的缘故，而是重组质粒上一部分片段脱落，表现为质粒变小或某些遗传信息发生变化甚至丧失。

除了上述现象外，表达产物不稳定也是一个很重要的问题，发现人干扰素工程菌在表达干扰素时，随着培养时间的延长，干扰素活性反而下降，说明基因表达形成的产物也存在着稳定性的问题。

6.3.2. 引起工程菌不稳定性的一些因素及对策

重组质粒引入宿主细胞组建成的工程菌的稳定与否，取决于重组质粒本身的分子组成、宿主细胞生理和遗传性及环境条件等3方面。就质粒本身的分子而言，引起工程菌不稳定常常是由于稳定区受到影响。如质粒在重组过程中影响到序列的完整性，其稳定性会受到影响，另外可能由于重组质粒上有重复序列，或与宿主染色体有部分同源等等都会造成质粒不稳定。

就宿主而言，除了上述质粒中有同源序列外，尚与宿主中重组基因（ret系统）的完整性、重组时有关基因的具体变异等有关。

在培养环境中高温（如42℃以上）、去垢剂（如SDS等）、某些药物（如利福平）、染料（如吖啶类、非啶类）及胸腺嘧啶饥饿、紫外线辐射等等都会引起质粒的丢失。常采取组建合适载体、选择适当宿主、施加选择压力等措施以防止或降低工程菌的不稳定性。在工程菌大规模培养方面，用控制培养基组成、培养温度，控制菌体比生长率，控制基因过量表达等方法来解决基因工程菌稳定性问题。

6.4. 基因重组工程菌的培养条件控制

基因工程细胞的培养过程与一般需氧细胞培养基本一致，同时培养方式亦无差异，可采用各种分批培养方式或采用连续培养、半连续培养及透析培养等方式。但工程菌所处的环境条件对其质粒的稳定性和表达效率影响很大，对一个已经构建完成的工程菌来说，选择最适的培养条件是进行工业化生产的关键步骤。环境因素对质粒稳定性的影响机制错综复杂，在众多的环境因素中，培养基

组成、培养温度、菌体的比生长率3方面尤为重要。另外，施加选择压力和控制基因过量表达两种方法其实也是通过培养条件的控制而实现的。

6.4.1. 培养基

微生物在不同培养基中进行不同的代谢活动。对工程菌来说，培养基组分可能通过各种途径影响质粒稳定地遗传。Imanaka 等研究了两种培养基对工程菌稳定性的影响，表明质粒在丰富培养基中比在最低限培养基中更加不稳定。

在利用工程菌进行发酵生产时，经常采取施加压力的方法消除重组质粒的分配性不稳定，以提高菌体纯度和发酵生产率。例如，通常在重组质粒上含有抗药性基因。将含有抗药性基因的重组质粒转入不耐药的宿主细胞后，工程菌也获得了抗药性。在工程菌发酵时，于培养基中加入适量的相应抗生素，就可以阻止丢失了重组质粒的非生产菌的生长。但加入大量的抗生素会使生产成本增加。而且对于一些易被酶水解失活的抗生素，只能维持一定时间。

可用抗生素依赖变异法代替抗生素添加法。通过诱变使宿主细胞成为某抗生素的依赖性突变株，即只有在该抗生素存在时宿主细胞才能生长。而重组质粒上含有该抗生素的非依赖性基因，将重组质粒导放宿主细胞后，所得的工程菌就能在不含抗生素的培养基中生长，因此在进行发酵生产时，不需要向培养基中加入抗生素就能消除重组质粒分配性不稳定。这种方法可以节省大量抗生素，具有实用价值。其缺点是宿主细胞容易发生回复突变。

也可利用营养缺陷型稳定化的方法。通过诱变使宿主细胞染色体缺失生长所必需的某一些基因，而将该基因插入至重组质粒中，然后选择适当组成的培养基使失去重组质粒的细胞不能存活，而只有含重组质粒的细胞才能生长。例如，将合成色氨酸的质粒转入 *E. coli* trp 突变株，由于该宿主细胞缺少合成生长所必需的色氨酸的基因，必须在培养基中补加色氨酸后才能存活，因此在利用工程菌进行发酵时，如果使用的培养基中不含色氨酸，就可能消除失去重组质粒的菌体。基因重组菌一般选用维生素或氨基酸的营养缺陷型突变株。由于对维生素的需要量极微，在培养开始时仅添加必需量，添加过量亦无影响。另有报道，培养基种类也对质粒的稳定性有影响，在天然培养基中培养，质粒稳定性比在合成培养基中培养要高。

6.4.2. 培养温度

重组质粒引入细胞后，引起细胞发生一系列生理变化，有报道重组质粒引起宿主细胞生长温度范围的变化，由于重组质粒的导入，工程菌生长温度的上限降低。通常低温有利于重组质粒稳定地遗传。培养温度低，重组质粒稳定；温度高时，重组质粒在间隙培养的对数后期和连续培养时均不稳定。

提高培养温度有可能增加拷贝数。在前培养和主培养的中期改为低温下培养时，拷贝数较少，当温度升高到一定值时，质粒大量复制，拷贝数剧增。Uhlin 等获得的质粒 pK N402和 pK N410在30℃时的拷贝数为20～50 *E. coli* 细胞，在35℃时质粒大量复制。将 β-内酰胺酶基因接在上述质粒中，经热诱导后，β-内酰胺酶活力可扩增400倍。另据报道，采用双阶段培养法，利用 λ-噬菌体的 PL 启动子的温度敏感性，在双罐式连续培养的第1罐于低温下培养，以降低转录效率，第2罐在高温下培养，提高转录效率，基因产物的产量得以提高。

6.4.3. 菌体比生长速率

菌体比生长速率反映了许多环境因素如培养基组成、温度、pH、氧传递等对菌体代谢的影响，菌体比生长速率对重组质粒稳定性有一定的影响。

可能与工程菌本身和培养条件有关。有时质粒保持菌株和丢失菌株的比生长速率（μ）无多大变化，一般来说，质粒丢失菌株的 μ 变大。按照质粒编码的遗传信息，某种蛋白质过量地被合成时，给宿主菌增加了“负担”，这样，质粒保持菌株的 μ 变小。

只要不含重组质粒的宿主细胞不比含有重组质粒的工程菌生长得快，重组质粒的丢失也不会导致非常严重的后果。因此通过调整这两种菌的比生长速率可以提高重组质粒的稳定性。但这点往往难于达到，因为大多数环境条件同时提高或降低这两种菌的比生长速率。在某些情况下，可以利用分解代谢物效应控制菌的比生长速率。降低 α 值，提高重组质粒的稳定性。

某些菌种利用碳水化合物为碳源或能源时，如果基质浓度很低，则生长受到限制；如果基质浓度很高，则生长受到抑制。这种情况往往是由于高浓度底物抑制了代谢途径中的某个酶。如果重组质粒上含有编码该酶的基因和目的基因，将重组质粒转入上述菌种后，工程菌可能不再受高浓度碳源抑制。即宿主细胞遵循典型的底物抑制方程，工程菌遵循 Monod 方程，如图15所示。

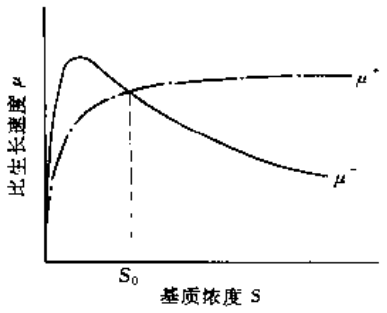


图 15　μ 与 S 之关系

当 $S<S_0$ 时，$\mu^->\mu^+$，不利于质粒稳定地遗传，而当 $S>S_0$ 时 $\mu^-<\mu^+$，有利于质粒稳定地遗传。在恒化培养时，基质浓度可以很容易地控制。

6.4.4. 控制基因过量表达

提高质粒稳定性的目的是为了提高工程菌的发酵生产率，但许多研究中发现，外源基因表达水平越高，重组质粒往往越不稳定，如果外源基因的表达受到抑制，则重组质粒不可能丢失，含有重组质粒的工程细胞与不含重组质粒的宿主细胞的比生长速率可能相同。因此可以采取两阶段培养法，即在发酵前期通过提高质粒的拷贝数或转录、转译效率使外源基因高效表达。

在构建表达质粒时，可以使用可诱导性的操纵子，如 lac、typ、P_L 等，在用含有这些启动子的工程菌进行发酵生产时，可以选择培养条件使启动子受阻碍（抑制）至一定时期，在此期间质粒稳定地遗传，然后通过去阻遏（诱导）使质粒高效表达。例如利用 3-β-吲哚乙酸可以使 typ 启动子去阻遏。

这种双阶段培养，也可用添加或去除药剂的方法来提高基因产物的产量。日本用色氨酸启动子连接 β-半乳糖苷酶的质粒 pMCT 98 进行了研究。开始在色氨酸存在下培养，使转录效率低，生长浊度达 10 时，采用微孔陶瓷过滤器（孔径 0.2μm）的培养装置进行错流过滤，供给不含色氨酸的培养基。转录效率变高，β-半乳糖苷酶的比活急剧增高。最终浊度达 150（以干物计约相当 60g/L）。β-半乳糖苷酶约占总蛋白质的 8%。

6.5. 应用实例

以乙型肝炎表面抗原生产工艺为例。

乙型肝炎病毒表面包被的抗原称为乙肝表面抗原（HBsAg），纯 HBsAg 是乙肝疫苗的有效成分，可预防乙肝病毒的感染。制造乙肝疫苗的基本过程是将乙肝表面抗原插于酵母乙醇脱氢酶启动子或磷酸甘油激酶启动子下游，再将其插入表达载体，构成重组 DNA 质粒，将该质粒转化至酵母中。表达产物经动物试验和临床应用，安全有效，已实现商品化。HBsAg 生产工艺如图 16 所示。

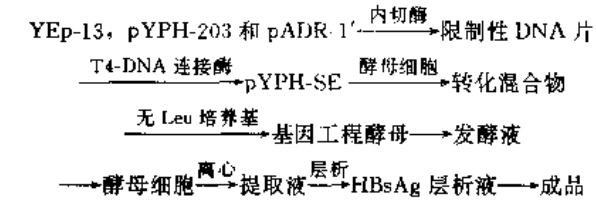


图 16 HBsAg 生产工艺

7. 酶工程

酶工程是现代生物工程的重要组成部分。它和发酵工程一道构成了将基因工程或细胞工程所创建的新物种或赋予的新功能转化为新产业或新产品的技术体系。因此，如果要给酶工程下一个定义的话，可以这样来描述，即：酶工程是指利用酶或微生物细胞、动植物细胞、细胞器等所具有的功能，借助于工程学手段向人类提供产品或向社会提供服务的一种科学技术体系。

酶工程是一个内容广泛，且是正在蓬勃发展的技术领域。如果说酶学是处在生物学、物理学和化学的交叉点上，那末，酶工程的分支将遍及更多的学科领域，如生物化学、物理化学、微生物学、遗传学、医学、化学工程学、材料科学、电子计算机科学、系统工程学等。更重要的是，它的应用触角将涉及许多部门，如食品、医药、纺织、造纸、化工、能源、环境、农业、饲料等。也正因为如此，酶工程才有可能成为当代生物技术的重要支柱，才能跻身于现代高新技术的行列。

世界酶制剂的工业生产兴起于 19 世纪末，当时，日本高峰譲吉博士研制并生产出了第一个酶制剂产品，这就是一直沿用至今的称之为“高峰淀粉酶”的 α-淀粉酶。100 年来，酶制剂的生产取得了很大的发展，迄今为止，包括工业用酶、诊断用酶和试剂用酶等在内的商品酶种类已逾数百种。随着酶应用领域的扩大，自然酶的使用不稳定性和较低的使用效率阻碍了酶制剂的应用。进入 60 年代，以固定化酶研究开发为主流的酶工程取得了突破性进展，1969 年日本千畑一郎博士在世界上首先将固定化氨基酰化酶用于工业规模的 DL-氨基酸拆分。以此为突破口，用固定化酶生产 L-天门冬氨酸、果葡糖浆、6-APA、L-苹果酸、L-丙氨酸等酶法新工艺像雨后春笋般地出现于工业生产中。固定化酶在工业应用中的成功又推动了酶工程的基础研究和固定化技术的发展，如多酶反应体系的建立，非水介质中的酶反应，抗体酶的开发，共固定化技术等。使酶工程应用领域由原来以食品为主的行业向化工、环境、能源等行业拓展。酶工程的操作对象也由原来的微生物细胞扩展到植物细胞和动物细胞。使本来由发酵工程派生出来的酶工程又赋予发酵工程有新的含义，这也是发酵工业（fermentation industry）演变为生物产业（bioindustry）的重要原因之一。

酶工程的技术范畴概括起来有以下几方面，即酶的生产，酶的提取和纯化，酶和细胞的固定化，酶反应器的设计和应用，生物传感器，酶的应用等。它的全部内含可以用简图 17 表示。

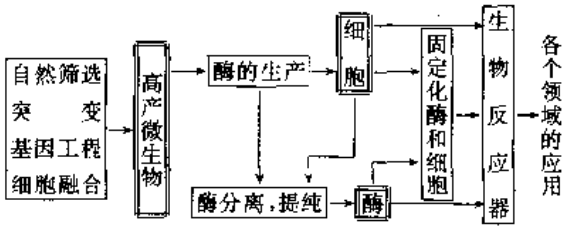


图 17 酶工程的技术范畴

(1) 酶的生产　要生产酶制剂，首先要有一个合适的菌种，而从自然界分离的菌种，一般产酶能力都比较低，因此必须用诱变的方法或者现代基因工程的方法来提高菌种的产酶能力，使之能高效率、低成本生产所需的酶制剂（参见酶　2. 工业酶；基因工程；发酵）。

酶的制法有固体培养法和液体深层培养法两种，参见酶　2. 工业酶。

(2) 酶的提取和纯化　参见酶　2. 工业酶；蛋白质；生物化学工程。

(3) 酶和细胞的固定化　参见酶　3. 固定化酶。

(4) 酶反应器的设计和应用　参见酶　3. 固定化酶；生物化学工程。

(5) 生物传感器　参见 9. 生物传感器一章。

(6) 酶的应用　参见酶　2. 工业酶；酶　3. 固定化酶；酶　4. 药用酶和 9. 生物传感器一章。

世界酶制剂工业已经历一个世纪的发展历程，中国的酶制剂工业也已走过 30 年的路程。面对世纪之交，回顾过去，展望未来，酶工程将应在以下几方面取得进展。

(1) 新酶的开发　纵观世界酶制剂工业的现状和发达国家酶产品结构调整的趋势，新酶的开发可从以下几方面来考虑。

a. 耐极端环境的酶　如耐热的中性糖化酶、耐热酸性淀粉酶、耐热 β-淀粉酶、高温异淀粉酶以及耐有机溶剂等用于化工合成的酶类。

b. 开发新的微生物酶源　现在食品和医药领域使用了不少的酶类，如某些蛋白酶、过氧化物酶、脂氧合酶、某些激酶等往往都是来源于动植物体。但由于取材困难，资源有限，含量较低等原因，导致生产成本过高，使用受到限制。如能改用微生物来生产这些原本来自动植物体的酶类将是很有价值的。

c. 开发抗体酶　抗体酶 (abzyme) 也称为催化抗体 (catalytic antibody)，抗体是现在已知最大的多样体系，有 10 亿种以上，它有极多的结合部位和极高的亲合力，其结合部位与酶相似，只是无催化能力。如果以过渡态类似物作为半抗原，则所诱发的抗体就与底物有互补构象。当这种抗体与底物结合时就诱导底物进入过渡构象，也就起催化作用。有人以磷酸脂作为半抗原就得到了能催化酯水解的抗体酶。尽管目前这类抗体酶的催化活性比天然酶要低 3～4 个数量级，但由于抗体的高度特异性和多样性以及它可以催化许多复杂的化学反应和天然酶所不能催化的反应，因此，引起学术界高度重视，被认为是目前唯一能制备的有实用价值的人工酶。

(2) 酶新用途的开发　例如，用蛋白质工程开发对漂白剂稳定的蛋白酶；用基因工程开发对底物亲合性很高的碱性脂肪酶。又如开发用于纸浆漂白的木聚糖酶 (xylanase)、木质素过氧化物酶 (lignin peroxidase)、虫漆酶 (laccase) 等。其他还有像能解脂、脂化、氨解、肟解等能力的多功能脂肪酶。

酶在有机相中的催化反应是酶工程研究中的新生长点。许多物质的生成反应，如氧化、脱氢、羟化、脱氨、环氧化、酯化、酰胺化、甲基化、开环、聚合等在有机相中比水溶液中具有更高的效率。开发适于有机相中催化反应的酶类已成为当前的热点。

(3) 新技术、新方法的开发　例如，最近提出的共固定化技术 (co-immobilization)，它就是一种新概念。它是将两种或两种以上的生物催化剂共固定在一起进行催化反应。这样就可以将几步反应过程在一个体系内完成。又如，分子和生物印迹技术 (molecular and bioimprinting technique) 也是一种新的技术构想。它是以某种人工聚合物为模板，使酶与之聚合得到具有催化功能的新聚合物。以此来催化与模板物有类似功能团的某些物质产生新的产物。用这种技术可以制备类似于抗体酶的人工酶。

8. 生物反应器

8.1. 概　述

用于完成生物催化反应的反应设备称为生物反应器。所谓生物反应或生化反应即是由各种不同的、或一系列的生物催化剂　酶在各种不同条件下催化的一个或一系列的反应，从本质上说都是酶反应。它们可以是单酶反应，多酶反应，也可以是增殖细胞内的酶反应；可以是游离酶（或细胞）的反应，也可以是固定化酶（或细胞）的反应，故生物反应器在广义上也就是酶反应器。由于其历史原因，人们常将适合于利用生长的非固定化的细胞进行反应的生物反应器称作发酵罐，它开发得比较早，应用得比较广。

8.2. 生物反应器的特点和类型

详见生物化学工程。

8.2.1. 特　点

生物反应器与化学反应器一样，均要求能维持特定温度、pH 值、反应物浓度、良好的传质及混合性能，以便为转化反应提供最适条件，确保反应顺利完成，但生物反应器还必须要适应生物反应的如下特点。

(1) 生物反应与一般化学反应不同，反应由生物催化剂—酶来催化。酶产生于细胞，在细胞生活条件下发挥作用，酶反应必须在比较温和的条件下进行，也就是说在接近中性的 pH、较低的温度及近似细胞生理条件下进行。

(2) 生物的酶系是非常复杂的，在活细胞中它们是互相协调而处于最优化的状态，反应的环境条件会随着时间的进程而改变，要控制反应过程以使其最优化，其中最重要的是质与热的传递问题。

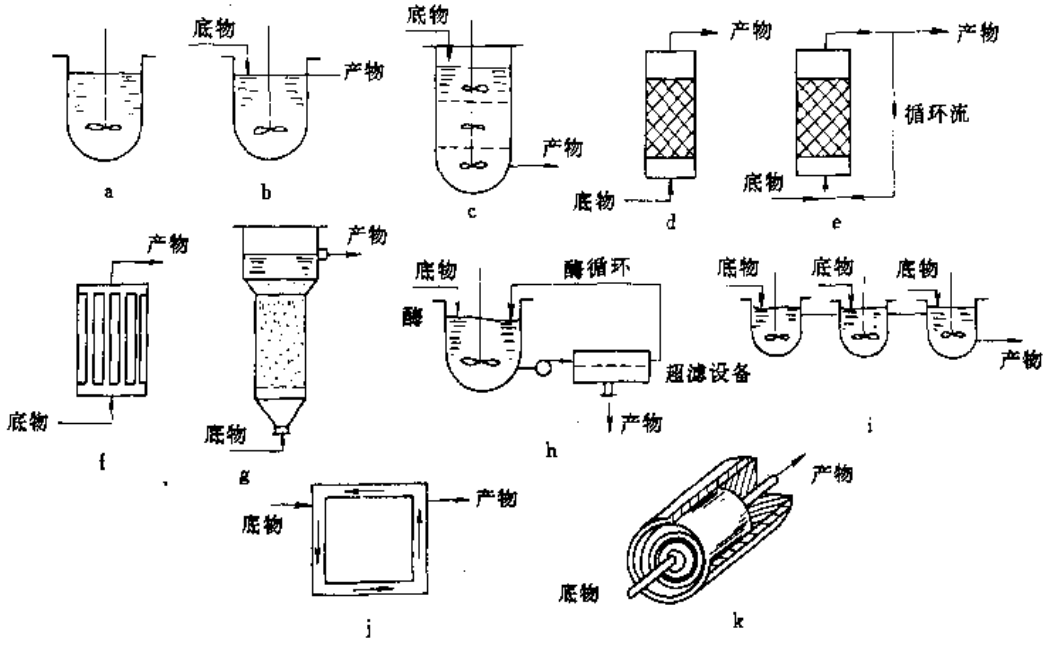


图18 几种生物反应器及操作方式示意图

a. 间歇式搅拌罐；b. 连续式搅拌罐；c. 多级连续搅拌罐；d. 填料床（固定床）；
e. 带循环的固定床；f. 列管式固定床；g. 流化床；h. 搅拌罐-超滤器联合装置；i. 多釜串联半连续操作；
j. 环流反应器；k. 螺旋卷式生物膜反应器

(3) 对生长细胞来说，要考虑到如何维持发酵的最佳条件，包括细胞营养、代谢的调控以及反应产物的干扰等。生产代谢产物特别是次级代谢产物时，常有一些关键酶起着速度限制作用，可利用遗传学的手段或增加细胞浓度来克服。培养基中的成分如碳、氮或磷酸盐含量的控制非常重要，以免引起分解代谢物抑制现象或阻止某一关键酶的合成。对离体酶系来说，要考虑到各个酶反应条件的相对恒定及协调，以及酶的再生和能量的供应等等。若底物或产物对酶活性、酶合成有抑制，其底物或产物的浓度亦必须加以控制。

(4) 酶作用对底物有高度特异性，可以定向产生一些用一般化学方法难以甚至无法得到的产品。发酵工艺中常用添加前体发酵法，在离体的酶反应系统中，更是常使用前体作为底物进行酶转化，这有利于产物的回收及质量的提高。

(5) 到目前为止，极大多数生物反应都在水相中进行，相对来说产物浓度较低，导致产物的回收及成本高的问题。

(6) 为确保所采用细胞生长及酶系的专一性，生物反应器还要求能防止外界杂菌及杂种细胞的污染。

8.2.2. 类 型

生物反应器类型很多(如图18所示)，一般可按反应器几何形状和结构、操作方式和流动形式进行分类。

若按反应器几何形状分类，大致有罐型和塔型。按反应器进出料方式及操作方式，生物反应器可分为批量反应器及连续液流反应器两大类型。连续液流反应器又分为搅拌罐反应器（CSTR）及填充床反应器（PBR）两种类型。其他如循环反应器及搅拌罐-超滤组合反应器又是搅拌罐的衍生型反应器；而流化床反应器（FBR）又为搅拌罐和填充床组合型反应器；膜反应器亦属填充床反应器。

若按催化剂不同分类，生物反应器又可分为细胞反应器及酶反应器两类。细胞生物反应器用于增殖细胞，并利用细胞内酶系将培养基成分转化为产物，根据其培养对象可分为微生物反应器、植物细胞反应器及动物细胞反应器等。适用于酶的反应器称为酶反应器，其中固定化酶及固定化细胞反应器尤为重要，二者构造与性能基本一致。均称为固定化酶反应器。

8.3. 细胞反应器

8.3.1. 发酵罐

微生物细胞反应器通常称为发酵罐，工业发酵罐必须能有效地防止杂菌及噬菌体的污染，因此要求其内壁及管道焊接部位平滑、无裂缝及塌陷，主体结构简单，易于清洗，当外压大于内压时，可防止外部液体及空气流入反应器内。此外，还要求发酵过程温度控制及pH调节等操作要方便。对需氧微生物反应器，在搅拌或通气过程中要求能充分混合并能提高溶氧浓度，促进发酵热散发，并

要求能耗尽可能低。目前微生物细胞反应器类型较多，如机械搅拌式发酵罐、自吸式发酵罐、鼓泡塔、气升式发酵罐及高位筛板式发酵罐等。

(1) 机械搅拌式发酵罐　又称通用发酵罐。该类反应器大都为立式圆筒形，其两端具有椭圆或碟形封头，内部设置搅拌器、挡板、蛇管（或罐体带夹套）及空气分布装置，并于壳体适当部位设置排气、取样、放料、接种、流加、补料、消沫剂、酸碱管道接口、人孔（或手孔）及视镜等部件。反应器一般较细而长，圆筒部分高径比在 1.7～2.5 之间，使培养液有较大深度，以便增加空气在培养液中的停留时间。此外为提高混合效果，常于一根搅拌轴上安装多个搅拌器。

(2) 自吸式发酵罐　此类发酵罐无需空气压缩机供应压缩空气，由搅拌旋转时产生的抽力吸入空气，故称为自吸式发酵罐，其搅拌器为一空心叶轮，叶轮快速旋转时液体被甩出，叶轮内形成负压，从而将空气吸入罐内。同时采用大面积低阻力高效空气过滤器对吸入的空气进行除菌过滤。

(3) 鼓泡式发酵罐　该类发酵罐无需机械搅拌装置，而是利用通入培养液的空气泡上升时的动力带动液体运动，达到混合效果。具有多层水平筛板的鼓泡式发酵罐其高径比为 7，液体深度大，空气进入培养液后有较长停留时间，水平筛板对上升气泡的阻挡作用，即延长气体重新分散，筛板上的降液口有助于液体的循环运动。该发酵罐结构简单，造价较低，动力消耗少，操作成本低，且噪声小。因发酵罐塔体高度大，需在室外安装，且需用压力较高的压缩空气以克服罐内液体静压力。因之，鼓泡式发酵罐较适于培养粘度低、含固量少而需氧量较低的发酵类型。

(4) 气升式发酵罐　该类发酵罐与鼓泡式发酵罐相似，也无机械搅拌装置，但可于罐外设置液体循环管，见图 19a，或于罐内设置拉力筒，见图 19b，亦可于罐内设置直板，见图 19c。通入空气侧因液体密度下降而上升，不通入空气侧因密度较大而下沉，发酵罐内形成液体环流。该型发酵器结构简单，液体中剪切力低，耗能也下降，不用机械搅拌及机械密封，避免了因机械密封不良造成杂菌污染。与机械搅拌式发酵罐相比，在同样能耗下氧传递能力高得多，故在单细胞蛋白生产中深受重视。ICI 曾采用直径 7～13m、高 60m、容量 1500m³ 的巨型气升式发酵罐，生产单细胞蛋白的产量达到 70kt/a。

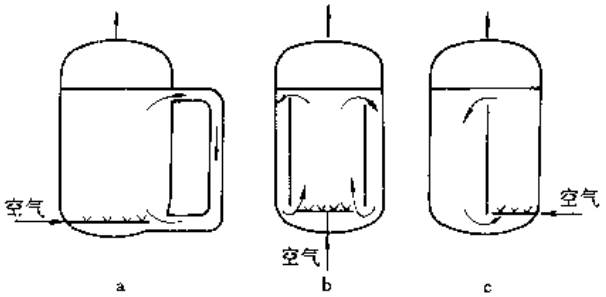


图 19　气升式发酵罐示意图

除上述发酵罐外，尚有喷射式及水平环流式发酵罐等。

(5) 基因工程菌发酵罐　该类发酵罐与普通微生物发酵罐最大的不同点，在于设有严格防止基因工程菌外漏部件。培养过程造成罐内微生物泄漏的主要原因是排气。基因工程菌发酵罐的排气需经加热灭菌或用微孔滤器除菌后才能排至空气中。其次是渗漏。对小型发酵罐，可采用磁力搅拌，以杜绝密封不严可能引起的泄漏；对较大的发酵罐，则应采用双端面密封，且用作润滑剂的无菌水压力应高于罐内压力。为防止取样时的泄漏，取样应采用密封系统，取样后用蒸汽将有关管道灭菌时冲出的污物经专门管道收集于污物贮罐内，至一定时间进行灭菌处理。此外，接种、放料及菌体收集前后，亦应采取适当措施，防止基因工程菌外泄。

8.3.2.　植物细胞培养装置

用于植物细胞培养的反应装置称为植物细胞培养装置。该类反应器与微生物反应器有许多相似之处，亦有通气搅拌罐、鼓泡塔、气升式及振动混合式反应器等。大多数植物细胞培养，常用间歇式反应器。通常使用摇瓶，通用式发酵罐，鼓泡式、气升式和旋转圆筒式的生物反应器。植物细胞培养装置已从实验室规模的 1～30L 放大到工业性试验规模 130～20000L。如工业规模进行烟草植物细胞的连续培养装置，其罐式反应器容积为 20m³。空气提升式生物反应器在植物细胞培养中有一定的应用前景。与一般机械搅拌植物细胞培养罐相比，有如下优点：

(1) 液体流动时的剪切力比机械搅拌罐低得多。

(2) 反应器结构简单，造价低，无轴封装置，灭菌方便。

(3) 能耗及操作费用低。

(4) 可用通气速率来控制细胞的生长速率。

8.3.3.　动物细胞培养装置

用于动物细胞培养的反应装置称为动物细胞培养装置。动物细胞培养已从实验室规模培养扩大到生产规模。动物细胞在离体条件下进行培养繁殖，细胞虽然生长与增多，但不再形成组织。

动物细胞培养与微生物培养有较大区别，首先动物细胞是没有细胞壁的，而且大多数哺乳动物细胞需要附着在固体或半固体表面才能生长，即所谓“贴壁培养”。其次是动物细胞对培养基的营养要求相当苛刻，要在含有多种氨基酸、维生素、无机盐、糖和血清等物料配成的培

养液中才能很好地生长。而且动物细胞对培养环境条件十分敏感，对培养液的温度、pH值、溶氧浓度等条件都比微生物培养要严格得多。由于动物细胞无细胞壁保护，对培养液因搅拌而产生的流体剪切力也很敏感，强烈的机械搅拌与通气鼓泡引起的过大剪切力都会损伤细胞，使细胞破裂。另外动物细胞的生长比微生物缓慢得多，且一般只有在高细胞密度条件下，才能得到一定浓度的产物，由于培养所需时间要比微生物培养长，加上动物细胞的培养条件又非常适合杂菌生长，所以动物细胞的培养系统需要有严格的防污染措施。

动物细胞培养特性有二，其一是非锚地依赖性细胞，如传代细胞、肿瘤细胞、血液及淋巴组织细胞等，该类细胞与微生物一样，可采用悬浮培养法，反应器亦与培养微生物相类似；其二是锚地依赖性细胞，必须贴附于固体或半固体物体表面才能培养成细胞单层，该类细胞培养装置必须提供巨大表面积，不过，近年来也将该类细胞吸附于微载体表面进行悬浮培养，开发了微载体培养技术。目前工业上动物细胞培养装置主要有悬浮培养反应器和贴壁培养反应器两种。

近年来努力开发中试及工业规模的动物细胞悬浮培养反应器。据报道，目前已有$10m^3$规模的培养装置用来生产杂交瘤单克隆抗体。经过改进后常规发酵罐也可用于动物细胞的悬浮培养，其关键是改进搅拌桨和通气装置，以减少液体搅动时的剪切力。搅拌转速控制在数十r/min，挡板去掉。其溶氧传质系数K_La能达到$10h^{-1}$即可。

近年来还开发了中空纤维培养装置，该装置是由中空纤维管组成，每根中空纤维管内径为200μm，壁厚为50～75μm，中空纤维管的管壁是半透性的多孔膜，氧与二氧化碳等小分子可以自由地透过膜双向扩散，而大分子的有机物则不能透过。动物细胞贴附在中空纤维管外壁生长，可很方便地获取营养物质和溶氧。该装置内可装成千根的中空纤维管，生长表面积与容积之比可达40余倍，其溶氧传质速率也比悬浮培养器高3倍。

由于动物细胞培养时间要比一般微生物培养时间长，其无菌要求更严格，对中空纤维培养器尤为重要，如果该装置因操作不当而污染杂菌，整个装置无法灭菌再生而报废，经济损失就较大。这是中空纤维培养器的最大缺点。

另外有一种动物细胞微载体悬浮培养反应器，用微珠作载体，使单层动物细胞生长于微珠表面，可在培养液中进行悬浮培养，这种培养方式将单层培养和悬浮培养结合起来，是大规模动物细胞培养技术最有前途的方法。

应用微载体悬浮培养的反应器应解决三个关键问题：

(1) 具有合适的搅拌，使微载体在培养液内悬浮循环流动，又不因过高的剪切力而使动物细胞受到破坏。

(2) 不能像传统发酵罐那样用空气在培养液内鼓泡充氧，而只能用特殊方式来传递氧，以满足所需要的溶氧浓度。

(3) 在培养液中要严格控制pH值，要求pH值控制误差小于0.05。

8.4. 酶及固定化酶反应器

以酶或固定化酶(包括细胞)作为催化剂进行酶促反应的装置，称为酶反应器。酶反应器的作用在于为酶提供适当环境(即酶反应过程的工艺条件)，以达到生物化学转化的目的，使底物转化成所需要的中间产物或最终产品(见生物化学工程)。

8.4.1. 膜反应器

以游离酶或固定化酶的形式进行酶反应时，常常使用膜反应器。其原理是利用酶及底物的分子量在大于膜的分子截留值时被截留在膜内，也就是被截留在酶反应器内，从而达到酶的反复使用及与产物分离的目的。这类膜反应器又可根据膜的性质不同而分为固体膜反应器及液体膜反应器两种。

(1) 固体膜反应器　固体膜反应器比较常见，此种反应器既适合于从大分子底物转化为小分子产物的酶反应，也适合于小分子底物转化成为小分子产物的酶反应，尤其是适用于水解酶类进行的酶反应，如用淀粉酶使淀粉转化，用氨基酰化酶拆分消旋的氨基酸等。

这类固体膜反应器的优点是：(a)底物可按需要定量进入反应器，必要时还可以补酶，操作比较简便；(b)多数情况下，酶可以游离的方式起作用，因此，消除了因固定化而带来酶活性的损失，相对地说也就降低了催化剂的成本；(c)反应器本身易于清洁、消毒与反应条件控制；(d)膜的价格不太高。

(2) 中空纤维反应器　中空纤维的内外结构是不同的，内层是紧密的、光滑的，并有一定的分子截留值，可截留大分子物质而允许不同的小分子物质通过。外层则是多孔的海绵状的支持层。与一般的固体膜反应器一样，酶可以将微生物吸附或固定在海绵状支持层中以进行反应。

中空纤维反应器在工艺上可有三种类型的反应器进行反应，即超滤反应器、反冲反应器及反循环反应器。

超滤反应器中的酶是固定在海绵状介质上的，通过正常的超滤程序将底物压过内壁与海绵状介质上的酶起反应，滤过的溶液可根据反应的条件排放或循环再使用。反冲反应器则是将反应液自纤维外室压入，这时的酶既可以是游离方式的，也可以是固定化方式存在于海绵状介质中。反循环反应器则是根据压力差，在纤维的上部底物由内向外流动，而下半部则由外反流入内，酶以游离方式留于外层溶液中，或固定于海绵状介质中。

(3) 液膜反应器 液膜反应器的原理是将含有酶及含有产物-底物的两个相溶的水溶相被第三个有机相形成的液体表面膜分开。这种反应器中,酶是被限制在一种有机物质的包裹中,底物能进入液滴与酶反应,产物由反方向渗出膜外。

液膜反应器有相当多的优点,但必须考虑所使用的酶在水溶液中的稳定性。

8.4.2. 液固反应器

固定化酶或细胞所催化的生物反应,且反应中又不涉及到气体的吸收或释放时,多采用这种类型的反应器。

(1) 固定床反应器 固定床反应器也称作填充式反应器,在这种反应器中,将颗粒状、板状、膜状或纤维状的固定化酶或细胞填充在反应器内,反应液在反应器中的流动就如同一个活塞推进一样,沿柱的方向底物及产物的浓度是逐渐变化的,但在同一横切面上浓度是一致的。因此,属于活塞流动式反应器(plug flow reactor, PFR)。对那些属于一级反应的酶促反应,或是当$[S_0]<K_m$时,固定床反应器比较适合,如果底物有抑制作用时,就不合适。固定床反应器是工业上最为常用的一种酶反应器。例如固定化青霉素G酰化酶或产生该酶的固定化细胞裂解青霉素G生产6-APA就是使用固定床反应器。又如固定化葡萄糖异构酶反应器,国际上已有用这种反应器每年生产3.0Mt的高果糖浆,反应器规模较大,固定化酶或细胞填充量可达1.4~2.4t。

(2) 流化床反应器 此类反应器的原理是使底物以一定的速度,由下向上流过固定化酶或细胞颗粒的填充床,使固定化酶颗粒在悬浮流动的状态下进行反应。这种流动状态具有良好的传质及传热的性能。由于酶反应一般是在较低的温度下进行的,因此传热的问题常常是酶反应器中的一个十分关键的问题,流化床反应器在这方面有一定的优点。由于处于流动状态,柱也不易被堵塞,当底物的粘度较大时,此优点尤为重要。但由于固定化催化剂处于流动状态,易导致粒子的机械破损。

(3) 搅拌槽式反应器 该类反应器与塔式或柱式反应器比较,优点在于装置比较简单,反应能力迅速达到稳态,传质的阻力也可降到最低限度,与固定床式反应器比较,虽然有时效率不及,但在底物对反应有抑制时,可用分批加入底物的方法来降低抑制效应。一般在实际使用时,可采用串联连续式的运转,这样其工作状态就接近于理想的连续搅拌槽式反应器(continuous stirred tank reactor, CSTR)。这类反应器应用十分普遍,如丹麦的Novo厂固定化葡萄糖异构酶生产高果糖浆;意大利Snamprogetti厂用包埋的乳糖酶生产脱乳糖牛奶;美国Squibb、瑞典Astra及英国Beecham等公司用固定化的青霉素酰化酶生产6-APA时均采用搅拌槽式反应器。

8.4.3. 气液固三相反应器

在生物反应中,不少反应要涉及气体的吸收或产生,在固定化活细胞催化的反应中尤为显著,常有氧的吸收及二氧化碳的释放。涉及到气、液、固三相的酶反应器的设计要比两相反应复杂得多。

常见的气液固三相反应器有三相流化床反应器及圆盘旋转式反应器。目前关于这类反应器的应用也不少。例如,日本用海藻酸包埋法固定化酵母菌三相流化床,转化糖蜜生产酒精,日产量达100kL(99.9%的纯度)。其设备投资及操作费用比传统方法降低30%左右。

8.5. 新型生物反应器的开发

新型生物反应器的开发,包括适应各种酶反应体系特点的反应器的设计及相应的新固定化技术及固定化材料。即所谓第二代生物反应器。

8.5.1. 多酶反应器

多酶反应器的研究多集中于包括有辅酶及辅因子再生系统的反应器及淀粉水解、糖化和异构化等方面。多酶反应器有两种设计方向,一是把各个相应的单酶反应器按次序连接在一起,使反应按次序进行。更多的是将它们尽可能地放在一起,起到串联所不能产生的效果。如将临床检测胆固醇用的胆固醇酯酶及胆固醇氧化酶分别固定在玻璃珠上,按次序装柱或混合装柱,其效果不如将两酶同时固定在玻璃珠上的效果好。固定化细胞反应器,如固定化酵母细胞转化葡萄糖制备1,6-二磷酸果糖就同时利用了己糖激酶、葡萄糖磷酸异构酶、磷酸果糖激酶等三种酶的催化特性。对于固定化增殖细胞反应器更是具有多酶反应器的特点,它兼有发酵与固定化酶转化的双重功能,细胞不仅在载体表面生长,其细胞内多种酶参与了生物转化反应,这种固定化增殖细胞反应器是传统发酵装置技术改造的方向。

8.5.2. 两相或多相反应器

多相反应器的优点如下。

(1) 许多不溶或微溶于水的底物如脂肪、类脂肪(包括类固醇)、糖或许多极性较低的物质,在进行酶转化时,在水相中浓度低、反应体积大、分离困难、能耗大等。若酶反应能在水-有机相中进行,则可大大增加反应时的底物浓度。

(2) 在两相或多相体系中反应,常可减少底物特别是产物对酶的抑制作用,使酶反应进行彻底,酶的操作稳定性延长。

一般的两相反应常常是将酶或固定化酶置于水相中,而底物溶于有机相中,然后在搅拌或乳化条件下反应。当然,有机相的选择很重要,必须要使有机相对酶活

性的影响减少到最小。通常使用的碳氢化合物是芳香族化合物（如甲苯、苯等）。应注意的是除了考虑酶的稳定性外，还应当考虑安全的问题。

由于甾体激素的经济价值较高、处理的量较小，常被选择作为两相反应的研究对象，如1,2-脱氢反应、20β-还原反应、17β-还原反应、11α及11β-羟化反应及类固醇醚的水解等等。两相或多相反应，还包括前述液膜反应器。液膜反应器将酶或水溶性固定化酶溶于水中，然后与一个溶有载体的有机相在剧烈搅拌下形成稳定的乳化液，再将此乳化液倾入缓慢搅拌的溶有底物的水相中，形成了内外是水相，而中间隔了一层有机相的反应系统。

应用液膜反应器的关键如下。(a)要找到一个能与水形成稳定乳化液的有机相，常用的有环已烷、液体石蜡、煤油、木醇等；(b)要找到一个合适的能溶于有机相的载体，它可与底物结合并将其输送至膜内的水相起反应，然后又可将产物输送到膜外的水相中。

8.5.3. 组合反应器

鉴于酶反应会受到产物的抑制作用，或者由于反应的平衡常数所限，反应无法进行到底，或者无法在高底物浓度下反应。为此开发了一系列组合反应器，即利用抽提、吸附或蒸馏措施将产物自反应器中除去，以利反应继续进行。例如，在双水相反应系统中利用产物在不同相中的分配系数不同而将产物分开。高分子聚合物有很多选择，如聚丙二醇、聚乙二醇、聚乙烯醇、甲基纤维素、羟丙基右旋糖酐、羟甲基右旋糖酐、右旋糖酐硫酸酯及右旋糖酐等。这种反应器很有发展前途，因为酶仅在搅拌时分配在下相的水溶液中，这比不溶性载体固定法的传质条件好，也可随时补充酶，酶在有高分子聚合物的水相中稳定性更好。又如梭状芽孢杆菌发酵或其固定化细胞生产丙酮、丁醇时，利用硝化二乙烯基苯-苯乙烯共聚物吸附丁醇，可大大提高发酵生产丙酮、丁醇的能力。

8.6. 生物反应器类型的选择

对于微生物、植物、动物细胞的培养器、发酵罐，按其自身特点选用，如前所述。对于一般酶转化反应器，如固定化酶或固定化细胞反应器的选择，主要是根据应用目的、反应形式、底物浓度、催化剂的形状与大小、反应速率、传质速率和失活方式等因素加以考虑。在选择反应器形式时应考虑的因素如下：

(1) 催化剂的形状和大小，如颗粒状、膜状还是纤维状。

(2) 催化剂的机械强度、密度。

(3) 反应操作的要求（如pH是否可控制）。

(4) 对付杂菌污染的措施。

(5) 反应速率方程式的类型。

(6) 底物溶液的性质是可溶性、细粒状或胶体状。

(7) 催化剂的再生、更换难易。

(8) 反应器内催化表面积与反应器体积之比。

(9) 传质特性为微环境与大环境内的扩散效能。

(10) 反应器制造成本、运行成本。

理想的固定化酶反应器符合以下要求。(a)固相催化剂在反应器内可实现均匀分布，反应器内各部位之间可不计变量差异。(b)对CSTR而言，其中流体混合充分，停留时间分布可用平均停留时间表示。对于PFR系统，轴向湍流的扩散和径向浓度梯度可以忽略，达到理想排挤。(c)相关参数保持恒定。(d)无器壁效应等。

9. 生物传感器

9.1. 概 述

传感器是能感受规定的被测量并按照一定规律将其转换成信号的器件或装置，通常由敏感元件、转换元件及相应的机械电子结构组成。按检测对象划分为物理传感器和化学传感器两大类。近年发展的生物传感器可看作为第三类传感器。

9.1.1. 定义和研究历史

用固定化的生物体成分（酶、抗原、抗体、激素）或生物体本身（细胞、细胞器、组织）作为敏感元件的传感器称为生物传感器。众所周知，酶是能选择性地催化特定底物反应的蛋白质，具有良好的分子识别作用。酶不仅对底物，对与之相应的辅酶、抑制剂也能选择识别，因此，酶是首选的可用作对有机物呈特异响应的传感器的敏感材料。把它和电极组合可用以测定酶的底物。1967年Updike和Hicks等采用生物技术中的酶固定化技术，把葡糖氧化酶（GOD）固定在疏水膜上，再与氧电极结合，组装成第一个酶电极-葡萄糖电极。

生物体内除了酶以外，还有其他具有分子识别作用的物质，例如抗体、抗原、激素等，把它们固定在膜上也能作为传感器的敏感元件。固定化的细胞、细胞器及动、植物组织的切片也有类似的作用。

70年代中期，人们注意到酶电极的寿命一般都比较短，提纯的酶价格也较贵，而各种酶多数都来自微生物或动、植物组织，因此开始研究酶电极的衍生型生物传感器，如微生物电极、细胞器电极、动植物电极以及免疫电极等新型生物传感器，1980年Caras和Janafa研制成功离子敏感场效应晶体管结合的可测定青霉素的酶场效应晶体管（FET）。为生物传感器的微型化、全固态化、集成化和多功能化开辟了一条新途径，实现了生物传感器与微电子技术的结合，为生物传感器应用于医学领域的在体测定奠定了基础。

生物传感器从20世纪60年代初诞生，发展至今已30余年，在基础研究、应用研究、新品开发和商品化等

各方面都取得了惊人的进展，在各种专利和科技文献中所发表的生物传感器有 100 多种，其中从商品化的程度来看，生物电极居多。

9.1.2. 基本组成

在生物传感器中除敏感元件（分子识别元件）之外，还有信号转换器件，常用的信号转换器有电化学电极、离子敏感场效应晶体管（ion sensitive field effect transistor，ISFET）、热敏电阻及微光管等。生物传感器的组成可形象地示于图 20。

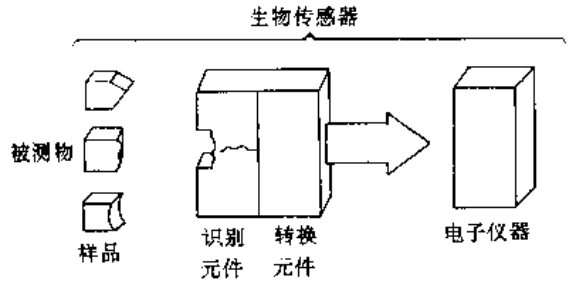


图 20　生物传感器的基本构成示意图

9.1.3. 特　点

生物传感器这种新的检测手段和传统的分析方法相比，具有如下特点。

（1）生物传感器是由选择性好的生体材料构成的分子识别元件，因此一般不需进行样品的预处理，它利用优异的选择性把样品中被测组分的分离和检测统一为一体。

（2）体积小，可以实现连续在位监测。

（3）响应快、样品用量少，固定化的敏感材料可以反复多次使用。

（4）传感器连同测定仪的成本远低于大型分析仪器，便于推广普及。

但生物传感器还存在着一些亟待解决的问题，例如它的长期稳定性、可靠性和一致性还不理想，批量生产工艺尚待建立等。

9.1.4. 分　类

生物传感器一般从以下三个方面来分类。

（1）根据传感器输出信号的产生方式分类　被测物与分子识别元件作用所产生输出信号的方式有两类。一类是被测物与分子识别元件上的敏感物质具有生物亲合作用，称为生物亲合型生物传感器。另一类是底物（被测物）与分子识别元件上的敏感物质相作用并生成产物，信号转换器将底物消耗或产物的增加转变为输出信号，这类传感器称为代谢型或催化型生物传感器。

（2）根据生物中分子识别元件上的敏感物质分类　可将生物传感器分为酶传感器、微生物传感器、组织传感器、细胞器传感器和免疫传感器等。

（3）根据生物传感器的信号转换器分类　又将生物传感器分为电化学生物传感器、半导体生物传感器、测热型生物传感器、测光型生物传感器和测声型生物传感器等。

以上分类方法之间还可互相交叉，例如酶传感器又分为酶电极、酶热敏电阻、酶 FET、酶光纤等。

上述类别又都包含许多种具体的生物传感器。例如仅酶电极一类，根据所用酶的不同就有几十种，如葡萄糖电极、尿素电极、尿酸电极、胆固醇电极、乳酸电极和丙酮酸电极等等。还有电位型葡萄糖电极、电流型葡萄糖电极之分，还可再分。生物传感器的分类示于图 21。

9.2. 酶电极

酶电极是以固定化酶为分子识别元件，电化学电极为信号转换器件的一类生物传感器，问世最早，成熟程度最高，商品化品种也最多。

9.2.1. 结　构

酶电极由固定化酶与电化学电极（离子选择电极、气敏电极、氧化还原电极等）复合而成。它有酶的分子识别功能和选择催化功能，又有电化学电极响应快、操作简便的优点。酶电极的结构如图 22 所示，在化学电极的敏感面上组装固定化酶膜，当酶膜上发生酶促反应时产生的

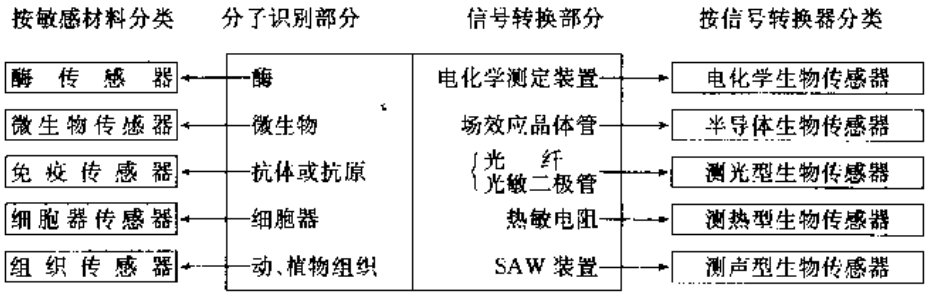


图 21　生物传感器的分类

SAW（surface acoustic wave，表面声波）

电极活性物质，由基础电极产生响应，此种装置称为密接型酶电极；此外，尚可将固定化酶充填在反应柱内，底物流经反应柱时发生酶促反应，随后产物再流经电极表面，引起响应，这种装置称为分离型酶电极，亦称液流偶联型酶电极。

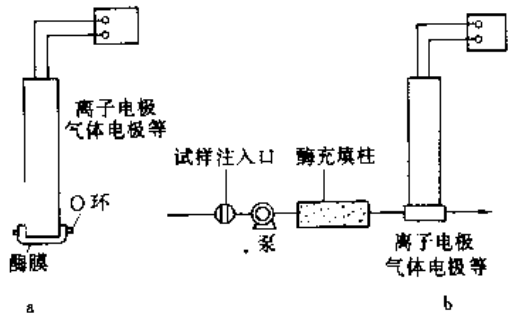


图22 酶电极的结构
a. 密接型酶电极；b. 分离型酶电极

9.2.2. 分 类

按照所测电极参数的不同，酶电极可分为电位型酶电极与电流型酶电极两大类。

(1) 电位型酶电极 电位型酶电极是指其输出信号是电位的酶电极，电位型酶电极的信号转换器，可以是离子选择电极（包括气敏电极）。电位型酶电极的性能在使用中将逐渐变坏，主要表现如下：(a)随时间的增长，检测范围变窄；(b)斜率降低；(c)响应时间增长。

(2) 电流型酶电极 电流型酶电极是指其输出信号为电流的电极，它与电位型酶电极的结构十分相似，都是由固定化酶膜和基础电极组合而成，它们的区别仅在于所用基础电极的类型不同。电流型酶电极所用的基础电极为 Clark 氧电极、H_2O_2 电极及燃料电池型电极等。

1967年发表的第一支酶电极即电流型酶电极，目前已历经三代，共有近百种不同类型的电流型酶电极，其测试仪表比电位型更简单，价格更低廉。

9.2.3. 应用实例

(1) 葡萄糖电极 葡萄糖电极是研究最早、最多、也最成功的酶电极。各国学者作了大量的工作，葡萄糖电极日趋完善，70年代即达到实用阶段。不少厂家已出售葡萄糖自动分析仪，例如 Beckman 公司售出的血糖仪，可用于测定血清、血浆、脑脊液、尿液等的葡萄糖含量，测定时样品用量为 10μL，测定时间 60s。

葡萄糖电极是由葡糖氧化酶（GOD）膜和化学电极2部分组成。当葡萄糖溶液与酶膜接触时，将产生下列反应：

$$C_6H_{12}O_6+H_2O+O_2 \xrightarrow{GOD} C_6H_{12}O_7+H_2O_2$$

可依据样品中葡糖酸的生成、氧的消耗及 H_2O_2 的生成量，分别用 pH 电极、氧电极和 H_2O_2 电极来测定葡萄糖的含量。

葡萄糖电极不仅为临床检验长期使用，且为食品工业广泛接受。化学法固定的三酶（转化酶、变旋酶、葡糖氧化酶）电极已成功地应用于蔗糖工业生产线上监控分析。响应时间仅为10～20s，检测范围为 μmol/L～mmol/L，贮存时间 38d，并具有抗辐射的能力。目前除测定葡萄糖、蔗糖以外，还应用于乳糖、半乳糖、甚至次黄苷的分析。也可将葡糖氧化酶作为生物样品的标记物，将葡萄糖电极应用于抗原、抗体、受体等测定。

(2) 尿素电极 尿素电极也是研究得较多、较为成熟的电极，尿素反应式如下：

$$(NH_2)_2CO+H_2O \xrightarrow{脲酶} 2NH_3+CO_2$$

可用氨、二氧化碳或 pH 电极作为基础电极，进行尿素含量测定，其中用氨气敏电极灵敏度最高，线性范围较宽。尿素电极的固定化方法较多，并已实现仪器的自动化与商品化，它不仅应用于临床全血、血清、尿液等样品中尿素的测定，而且还应用于尿素生产线上分析。

如孙长清、高茜等应用烷化法，将酶共价结合于水不溶性载体上，制备尿素酶膜，组成尿素电极，测定时酶片安放于氨电极气透膜外，工作缓冲液为 0.2mol/L HCl（pH 8.0）；此电极响应时间 5min，线性范围为 1.0×10^{-5}～7.0×10^{-3}mol/L，寿命 90d。

9.3. 微生物电极

9.3.1. 结 构

微生物电极主要由两部分组成——固定化微生物膜和转换器件。转换器件，可以是电化学电极或 FET，以 FET 为转换器件的称微生物 FET，而以电化学电极为转换器的称为微生物电极。常用的电化学电极有 pH 玻璃电极、氧电极、氨气敏电极、二氧化碳气敏电极等。

9.3.2. 分 类

微生物电极的类型很多，检测信号、测量原理等均各有不同。

根据测量信号可分为电流型和电位型两类。

根据工作原理可分为测定呼吸活性型微生物电极和测定代谢物质型微生物电极。

9.3.3. 实 例

到目前为止，微生物电极已有几十种，在发酵工业、食品检验、医疗卫生等领域都有应用。

(1) 葡萄糖电极 测定葡萄糖已有酶电极，但酶电极不宜用于发酵过程的测定，因发酵罐中常常存在着酶的干扰物质，所以用于发酵过程中的酶电极往往是不稳

定的。将假单胞菌（*Pseudomonas fluorescens*）的细胞固定在胶原膜上，由细菌-胶原膜和氧电极即组成测定葡萄糖的微生物电极。

测定时电极浸入样品，细菌开始同化样品中的葡萄糖，氧被胶原膜中的细菌消耗，引起膜附近溶解氧浓度的减少。电极电流随时间显著下降，直至达到稳定值，稳定状态意味着细菌消耗的氧量和从溶液扩散到膜附近的氧量达到平衡。30℃时，电极在10min内达稳定状态。当电极离开样品溶液再放入不含葡萄糖的缓冲溶液中，电极的输出电流逐渐增大，15min内恢复到最初的平衡值。

微生物电极的响应时间往往比酶电极的响应时间长，这可能是由于微生物呼吸的滞后时间引起的。

(2) BOD电极　生化需氧量（BOD）是检测水体被有机物污染的最常用指标。常规的BOD测定需要5d的培养期，用微生物电极测定BOD是快速且重现性好的方法。

起初BOD微生物电极利用的是废水处理的活性污泥中的微生物，制成微生物-胶原膜，把这个固定化的微生物膜与氧电极组装在一起用于测定BOD值。

由于用活性污泥中的混合微生物制作BOD电极，其电极重现性不好，Hikuma等用单一酵母菌制备BOD电极。将酵母菌固定在醋酸纤维素膜上制成微生物膜与氧电极组合。电极的响应时间为18min，在葡萄糖和谷氨酸浓度含量为41mg/L以下，电流响应值与葡萄糖、谷氨酸之间呈线性关系。用含有27mg/L的葡萄糖、谷氨酸溶液测定，电流下降值的相对误差在±6%以内，电极持续使用17d测定400次。近期的BOD微生物（酵母菌）电极，响应时间只需要0.1～0.5min，对快速测定更有意义。

BOD微生物电极存在的问题是微生物细胞在测定废水有毒物质时"中毒"。中了毒的微生物就会错误地将污染水指示为"清洁"水，因此有必要用一标准校正溶液来监视电极的性能。

9.4. 免疫传感器

免疫传感器即是利用抗体对相应抗原的识别功能和结合功能，将抗体或抗原与电化学电极组合的检测装置，又称电化学免疫传感器。免疫测定法是根据抗体抗原反应来测定痕量物质的一种高灵敏度，高选择性的方法。因为抗体对相应的抗原具有识别和结合的双重功能，所以抗体能有选择地与抗原结合而不与其他物质结合。

9.4.1. 结　构

电化学免疫传感器由分子识别元件和电化学电极组成。均相免疫测定中，作为分子识别元件的抗体或抗原分子不需要固定在固相载体上，而非均相免疫测定中则需将抗体或抗原分子固定到一定的载体上使之变成半固态或固态。

抗体或抗原在与相应的抗原或抗体结合时，自身的立体结构和物性发生变化，这个变化是比较小的。为使抗体与抗原结合时产生明显的化学量的变化，常利用酶的化学放大作用。若采用竞争法测定抗原，则酶标记抗原；若采用夹心法测定抗原，则用酶标记抗该抗原的抗体。在酶免疫测定法中，不管是夹心法还是竞争法，都是根据标记的酶催化底物发生化学变化进行化学放大，最终导致分子识别元件的环境产生比较大的改变。在抗原和抗体结合时，分子识别元件自身变化或其周围环境的变化均可采用转换器来检测。电化学免疫传感器所使用的转换器是电化学电极。根据信息的转换过程，电化学免疫传感器的结构可分为直接型和间接型两类。直接型电化学免疫传感器的特点是在抗体与其相应抗原识别结合的同时，就把这个免疫反应的信息直接转变成电信号。间接型电化学免疫传感器的特点是将抗原和抗体结合的信息转变成另一种中间信息，然后再把这个中间信息转变成电学信号。

9.4.2. 分　类

电化学免疫传感器所使用的电化学电极有电位型和电流型两种。电位型电极工作状态下的电极电位或膜电位与被测物浓度之间存在着对数关系。电流型电极与电位型电极不同，它需要在电极上施加电压，推动电极表面的电化学反应，由此而产生的电流与在电极上发生氧化或还原的电活性物质浓度之间存在着线性关系。

为提高免疫传感器的灵敏度，常在抗体或抗原分子上标记一种测定敏度高和选择性好的可测物质，称为标记剂，它可以是酶，或是非酶物质，如金属离子和电活性化学基团等。用酶作标记剂，由酶催化其底物发生反应导致化学放大。根据所用的标记物种类和电极类型，电化学免疫传感器分成5类：(a)电流型酶免疫传感器；(b)电流型非酶标记免疫传感器；(c)电位型无标记免疫传感器；(d)电位型酶免疫传感器；(e)电位型非酶标记免疫传感器。

9.4.3. 应用实例

(1) hCG免疫传感器　hCG是一种雌性激素，是诊断早期妊娠的重要指标。Aizawa等用氧电极作为转换器，采用戊二醛交联法用过氧化氢酶标记hCG，将抗hCG抗体固定在用溴乙酸纤维素和乙酸纤维素制成的膜上作抗体膜，然后将抗体膜固定到氧电极四氟乙烯膜上组装成hCG酶免疫传感器。将该传感器插入含有待测游离的hCG和一定量的酶标记hCG的溶液中温育一定时间，待测的hCG和酶标记hCG对抗体膜上抗hCG抗体发生竞争结合。洗去非特异结合的hCG和酶标记hCG后将传感器插入30℃用氧饱和的pH 7.0磷酸盐缓冲液中，用记录仪记录其电流随时间的变化。当电流稳定后加

入定量的酶底物 H_2O_2，测定电流增加的起始速度，当使用过氧化氢酶标记 hCG 为 0.4U/mL 时可在 hCG 浓度 0.02～1.0U/mL 范围内测定 hCG，误差约为 5%。

该免疫传感器在测定 hCG 方面有可行性，但和 LH（促黄体激素）有交叉反应，可使用单克隆抗体来解决。

(2) IgG 免疫传感器 IgG 是人血清中主要的抗体，约占成人血清免疫球蛋白总量的 75%，是主要抗感染的抗体。

Aizawa 等用氧电极作为转换器，将抗 IgG 抗体用共价键固定在由醋酸纤维素和溴醋酸纤维素构成的膜上制成抗体膜，并将此膜固定在氧电极的聚四氟乙烯膜上组装成测定 IgG 的免疫传感器。将此传感器插入含有一定量的过氧化氢酶标记的 IgG 和未标记的 IgG 的溶液中时，溶液中标记的 IgG 和未标记的 IgG 对膜上的抗 IgG 抗体发生竞争结合，而结合在膜表面上的标记 IgG 的量随着溶液中未标记 IgG 的量的增加而减少。因此通过对膜上酶活性的测定，可测出 IgG 含量。测定酶活性的方法是将该传感器置于含 H_2O_2 溶液中，膜上的过氧化氢酶催化 H_2O_2 分解产生氧和水，产生的氧可用氧电极测定。此法测定样品体积为 0.05mL，加入酶标抗体后总体积为 2mL。与单向免疫扩散测定法比较，二者相关系数为 0.87。

9.5. 组织电极与细胞器传感器

以动、植物组织薄片材料作为生物敏感膜的电化学传感器称为组织电极。动、植物组织中的酶是反应的催化剂。与酶电极比较，组织电极具有如下优点。

(1) 酶活性较离析酶高 天然动植物组织中除酶分子以外，尚有辅酶及酶促反应的其他必要成分。在组织内，酶促反应处于最佳环境。

(2) 酶的稳定性增大 组织中酶处于最适宜的环境又相当于被固定化，酶不易流失，可反复使用，故组织电极寿命较长。

(3) 组织电极的生物材料易于获取 组织电极可代替价格昂贵的离析酶电极，还适用于一些尚不完全清楚何种酶起主要作用或无法分离纯化所需酶的生化反应体系。

总的说来，组织电极具有酶源广泛易得，制备简单，酶活性较高，使用寿命长等优点。

9.5.1. 结 构

几乎所有的组织电极均使用 NH_3、CO_2 或 O_2 电极作为敏感电极，其原因主要如下。(a)气敏电极具有较好的选择性，可避免被测体系中金属离子及某些有机组分的干扰；(b)生物体内许多酶促反应涉及到 NH_3、CO_2 或 O_2 的生成或消耗；(c)气敏电极膜是便于装卸的片状结构，利于组织电极的制作与组装。

组织电极生物催化膜的典型结构是"三明治"式的夹层膜，即内渗析膜-组织膜-尼龙网（或外渗析膜）。内渗析膜的主要作用是防止生物组织对气敏电极透气膜的污染与阻塞，能使酶促反应中产生的气体快速通过，借以保持电极良好的响应特性。外夹膜（尼龙网等）主要对切片组织起机械固定作用，以防止电极在搅拌测定条件下，组织流失或受损。若组织切片强度较好，采用尼龙网固定，可获得较好的响应特性，否则宜用渗析膜。组织切片常在深度冷冻状态下用切片机或剃刀获得。膜厚一般为 0.3～0.5mm，切片愈薄，电极响应速度愈快，恢复时间愈短。但由于膜内酶含量减少，会影响电极的使用寿命，故组织切片不宜过薄，对于特别松软的组织，还需采用戊二醛交联固定；交联有时需在少数惰性蛋白（如牛血清白蛋白等）存在下进行。

细胞与细胞器的功能与组织类似，细胞器是功能高度集中的分子集合体，在其中能高效率地进行一系列代谢反应。细胞器是指存在于细胞内的被膜包围起来的微小"器官"，如线粒体、微粒体、溶酶体、过氧化氢体等，此外植物细胞中进行光合成作用的叶绿体、原生动物中的氢化酶颗粒和细菌体内的磁粒体等也都属于细胞器的一种。细胞器都具有参与物质代谢的功能，这是因为不同的细胞器内含有一些独特的酶，而且往往是多酶体系。用细胞或细胞器组成生物传感器，可用来测定单一酶组成的传感器所不能测定的物质。

9.5.2. 分 类

一般按组织或细胞的来源或测定用途加以区别或分类。如动物组织电极：猪肾-谷氨酰胺电极、羊肾-D-氨基酸电极、牛肝-H_2O_2 电极、兔肝-鸟嘌呤电极、兔肌-AMP 电极；植物组织电极：黄南瓜-L-谷氨酸电极、玉米芯-丙酮酸电极、夹克豆-尿素电极、蘑菇-多酚电极；细胞器及细胞传感器：线粒体谷氨酰胺传感器、微粒体传感器、叶绿体传感器、磁粒体传感器、淋巴细胞传感器等。

9.5.3. 应用实例

(1) 谷氨酰胺传感器 由猪肾组织分离所得的线粒体存在着多种非常稳定的酶，例如有能催化下列反应的谷氨酰胺酶：

$$\text{谷氨酰胺} \xrightarrow{\text{线粒体}} \text{谷氨酸} + NH_3$$

将线粒体和氨气敏电极相结合即组成能测定谷氨酰胺的线粒体电极。此电极的制法是取 10μL 分离所得的线粒体悬浮液置于两层透析膜之间形成一液层，再把此液层紧贴在氨气敏电极的透气膜上，用螺帽拧紧固定。制成的谷氨酰胺电极在选定的缓冲溶液（0.120mol/L KCl，0.02mol/L HCl，0.04mol/L H_3PO_4，0.005mol/L 琥珀酸和 0.02%叠氮化钠，pH 8.5）中放置过夜。在此

缓冲液中，传感器的响应值至少可在 10d 内不发生变化。

此传感器的线性范围为 0.1～5.6mmol/L，斜率为 54mV，最低检测下限为 2.0×10^{-5}mol/L，响应时间为 6～7min，不用时传感器浸入上述缓冲液中在室温下保存，寿命至少为 10d。此传感器除对天门冬酰胺有微弱的响应外，其他氨基酸完全不响应。

(2) 淋巴细胞识别传感器　淋巴细胞在机体免疫应答起重要作用。血液中淋巴细胞数的改变和某些疾病相关，因此如能识别各种淋巴细胞并测定其含量，对疾病的诊断和治疗都很有意义。淋巴细胞主要分为两类：T 淋巴细胞和 B 淋巴细胞，而这两类细胞在形态上难以区别。相泽等根据金黄色葡萄球菌菌体的表面蛋白质（蛋白质 A）具有和能产生免疫球蛋白 G 的细胞（B 淋巴细胞）形成特异结合的特点。研究了 B 淋巴细胞传感器，可在 T，B 淋巴细胞共存时识别 B 淋巴细胞。此传感器由金黄色葡萄球菌固定化膜和氧电极所组成，其工作原理与酶标免疫传感器的夹层法相似。首先将金黄色葡萄球菌共价结合在醋酸纤维素膜上，再把此膜浸入淋巴细胞悬浮液中，使金黄色葡萄球菌表面上的蛋白质 A 与 B 淋巴细胞相结合，然后再将此膜浸入含过氧化物酶标记的蛋白质 A 溶液中，此时结合在膜上的 B 淋巴细胞又结合上一层过氧化物酶标记的蛋白质 A，形成夹层式结构，最后将表面上形成夹层的菌体固定膜装在 Clark 氧电极的表面。测定时将装好的电极插入 0.1mol/L (pH 7.0) 磷酸盐缓冲液中，在搅拌下测出稳定的电流值。再向此缓冲液中加入 30mmol/L 的 H_2O_2 5mL，测定输出电流的增加值。此传感器可测定 10^5mL^{-1}的 B 淋巴细胞。

9.6.　新型生物传感器的研究开发

生物传感器的研究和开发已取得了显著的进展。许多生物传感器已经得到实际应用。但是若以达到生物感觉系统水平为主攻方向，这些生物传感器距离嗅觉器官、味觉器官那样的生物感觉系统还相距太远。有人认为，下列各种生物传感器是主攻的主要目标：

(1) 专业化的生物传感器。

(2) 微型的生物传感器。

(3) 集成式生物传感器。

(4) 生物相容的 (biocompatible) 生物传感器。

(5) 生物可理解的 (bioaccessible) 生物传感器。

(6) 智能化生物传感器。

其中生物类传感器和微型传感器的研究开发引人瞩目。

9.7.　生物传感器的应用

生物传感器门类多、涉及学科领域广、技术先进、优点突出，因此有广泛的应用领域和潜在的应用前景。生物传感器中比较成熟、商品化数目较多并已在现实中应用的是电化学生物传感器，尤其以电流型酶电极为最突出。其他类型的生物传感器则处于基础研究阶段，或处于实用化过程中。

9.7.1.　在临床医学中的应用

(1) 临床诊断用生物传感器　已形成产品和正在开发的临床诊断用生物传感器主要测定对象包括酶的底物、酶的活性、抗原、抗体和酶的抑制剂等。已有多种生物传感器用于临床诊断，可测定葡萄糖、乳酸、乙醇、尿酸和胆碱等。还有些生物传感器也比较成熟，如测定尿素、胆固醇、丙酮酸、中性脂质、谷氨酸、磷酸盐、乳酸脱氢酶、转氨酶、丙酮酸激酶和乙酰胆碱酯酶等的传感器。

(2) 药物传感器　药物传感器是指以生物材料样品（血、尿等）中的药物为测量对象的生物传感器。在用药物治疗时，服用药物与其血液中含有的游离药物的水平有关，了解药物在血中的浓度颇有意义。现已发表的药物传感器有酶免疫传感器（如胰岛素传感器、茶碱传感器）、微生物传感器（如头孢菌素传感器、制霉菌素传感器）和酶传感器（如青霉素传感器）等。另外还有扑热息痛和阿司匹林两种传感器。扑热息痛和阿司匹林是最常用的两种药物，且常服用过量。

(3) 人工脏器用生物传感器　把能代替生体器官功能或形态的装置称为人工器官，其中以治疗为目的的人工器官狭义地称为人工脏器，它是治疗体内疾患的一种手段。人工脏器有多种，多数都要配有能测定化学物质的装置，其中采用生物传感器为监测手段的人工脏器、测定物和所用的传感器示于表 9 中。

表 9　人工脏器用生物传感器

测定物	生物传感器	人工脏器
乳　酸	乳酸传感器（电流型酶电极）	人工心脏
血　糖	葡萄糖传感器（电流型酶电极）	人工胰脏
尿　素	尿素传感器（电位型酶电极）	人工肾脏
尿　酸	尿酸传感器（电流型酶电极）	人工肾脏
肌酸酐	肌酸酐传感器（电位型酶电极）	人工肾脏

植入式传感器的一个共同缺点是寿命还都不长。因此，目前的研究趋势是把传感器装于体外，通过遥控技术把测得的数据传给植入体内的控制操作系统进行治疗，为将来的完全植入式的人工脏器奠定基础。

9.7.2.　在食品发酵工业中的应用

发酵工业用的生物传感器，有酶传感器和微生物传感器两种，以微生物传感器为多。实际应用的有用于发酵

过程测定甲醇、乙醇、甲酸、醋酸、乳酸、葡萄糖、谷氨酸、天冬氨酸和先锋霉素等的生物传感器。正在开发的还有测定丙酮酸、抗坏血酸、L-氨基酸、蔗糖和乳糖等的生物传感器，以及制药发酵工业中的青霉素传感器、头孢菌素传感器、链霉素传感器和庆大霉素传感器等。

目前多数传感器还不能实现在线连续监测，其原因如下：(a)传感器必须保持无菌；(b)在需氧发酵过程中，发酵液中溶解氧的浓度可能改变，从而氧电极将指示出失真的被测物的浓度值；(c)高浓度的电化学活性物质将引起一系列问题；(d)高浓度的被测物常常超过了传感器的线性范围。一种实际可行的解决办法是使检测工作在主反应罐之外通过专用的支路或滤过装置采样后进行。这样的连续测定法已在谷氨酸发酵中采用。

另外，在食品领域已经商品化并已实用的生物传感器中，还有赖氨酸传感器和测定鱼鲜度的传感器。其中值得一提的是鱼鲜度传感器，鱼、贝类水产品的鲜度是评价其质量的重要指标，测定鱼鲜度时要使用3种酶电极：次黄嘌呤电极、肌苷电极和肌苷酸电极。电极的工作原理则是以次黄嘌呤和次黄嘌呤氧化酶反应所消耗的氧量所对应的氧电极的电流改变值为基础。

9.7.3. 在环境监测中的应用

生物传感器在环境监测中也已经取得诱人的成就，并将继续扩大其应用范围。目前已发表的环境监测用生物传感器有多种，如水质监测用的测定硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硫化物、酚、BOD、氰化物、汞盐、氨、甲酚和诱变性的传感器，测定有毒气体如一氧化碳、甲烷、二氧化硫和二氧化氮的传感器等。不过其中的绝大多数仍都处于实验室成果阶段，少数在实用化中，已经商品化的只有BOD传感器。

10. 生物技术产物的分离和精制

10.1. 概 述

生物技术产品是通过微生物发酵，酶反应或动植物大量培养获得。从上述发酵液、反应液或培养液中分离、精制有关产品的过程称为下游加工过程（down stream processing）。它由一些化学工程的单元操作组成，但由于生物产物的特性，对一些操作过程有其特殊要求。

生物技术产业的早期产品为有机酸、有机溶剂等化学品，由于它们比较稳定，提取方法比较简单。抗生素、氨基酸、酵母和工业用酶等，由于在发酵液中浓度低、性质又不稳定，对提取技术要求较高。近年来，由于重组DNA和杂交瘤等技术的发展，能够获得过去无法得到的、分子结构复杂的大分子物质，对提取和精制提出了更高的要求。

10.1.1. 分离的特点

不同的目标产物，由于其自身特性和纯度要求不同，所采用的分离纯化路线不同。一般说来包括两个基本阶段：(a)产物的初级分离；(b)产物的纯化精制。

初级分离主要是分离细胞和培养液、破碎细胞释放产物（如果产物在胞内）、溶解包含体、复原蛋白质、浓缩产物和去除大部分杂质等。

纯化精制是在初级分离的基础上，用各种高选择性手段如层析结晶等将目标产物与干扰杂质尽可能地分开，使产物的纯度达到要求，最后制成可以贮藏、运输和使用的产品。

培养液（或发酵液）是复杂的多相系统，含有细胞、代谢产物和未用完的培养基等。分散在其中的固体和胶状物质，具可压缩性，其密度又和液体相近，加上粘度很大，属非牛顿性液体。这些悬浮液有着如下共同的性质：(a)目标产物浓度普遍比较低，悬浮液中大部分是"水"；(b)组分非常复杂，是含有细胞、细胞碎片、蛋白质、核酸、脂类、糖类、无机盐类等多种物质的混合物；(c)分离过程很容易发生失活或变性现象，pH值、离子强度、温度等变化有较大影响；(d)性质不稳定，易随时间变化，如受空气氧化、微生物污染、蛋白水解酶作用等。

总之，分离过程应遵循下列4条原则：(a)时间短；(b)温度低；(c)pH适中（选择在生物物质的稳定范围内）；(d)勤清洗消毒（包括厂房、设备及管路，特别注意死角）。

另外，发酵废液量很大，BOD值较高，经生物处理后才能排放。最理想的是将废液循环使用。

对基因工程产品，还应注意生物安全问题，要防止菌体扩散，特别对前几步操作，一般要求在密封环境下操作。例如用密封操作的离心机进行菌体分离，整个机处在密闭状态，在排气口装有一无菌过滤器，不让微生物排出系统外。

10.1.2. 精制的一般工艺过程

下游加工过程由各种化工单元操作组成。其中如蒸馏、萃取、结晶、吸附、蒸发和干燥等属传统的单元操作，另一些则为新近发展起来的单元操作，如细胞破碎、膜分离和色层分离等。

由于生物产品品种多，性质各异，所用到的单元操作很多，一般流程如图23所示。工艺过程取决于产品的性质和要求达到的纯度。如产品为菌体本身，则工艺比较简单，只需经过滤得到菌体，再经干燥就可，如单细胞蛋白的生产。有些产物可以从发酵液直接提取，可省去固液分离步骤。有些产物为胞外产物，则可省去细胞破碎步骤。

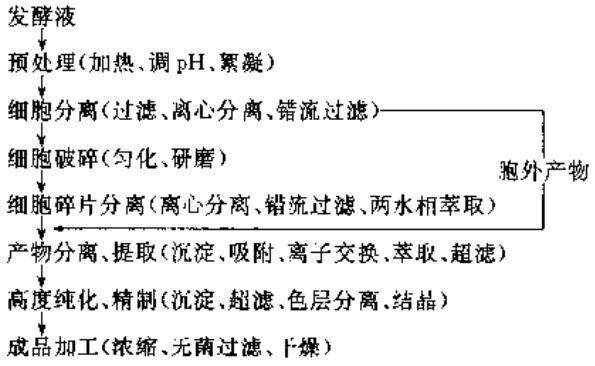


图 23　下游加工的工艺流程

按上述工艺流程，下游加工过程可分为四个阶段：(a)培养液（发酵液）的预处理和固液分离；(b)产物分离提取；(c)纯化、精制；(d)成品加工。本节按照其四个阶段介绍有关单元操作。

10.2.　发酵液的预处理和固液分离

从微生物发酵液或细胞培养液中提取生化物质的第一个必要步骤就是预处理和固液分离，其目的不仅在于分离细胞、菌体和其他悬浮颗粒（细胞碎片、核酸和蛋白质的沉淀物），还希望除去部分可溶性杂质和改变滤液的性质，以利于后步操作。对于胞外产物，应尽可能使生化物质转移到液相中，预处理后，经固-液分离收集液相。对于胞内产物，则应首先收集菌体或细胞，经细胞破碎后，生化物质被释放到液相中，再将细胞碎片分离。

10.2.1.　预处理

从悬浮液中分离固形物与该液体的物理性质有关，常采用预处理的办法改变其物理性质而促其分离。不同菌种和培养条件的发酵液，特性不同。细菌及某些放线菌菌体细小，发酵液粘度大，不能直接过滤。由菌体自溶，核酸、蛋白质及其他有机粘性物质的存在会造成滤液浑浊，滤速极慢。可采用絮凝或凝聚的方法，增大悬浮液中固体粒子的大小，提高其沉降速度，或采用稀释、加热等方法降低粘度，有利于过滤。

发酵液中杂质很多，其中对提取影响最大的是高价无机离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}）和杂蛋白质等，在预处理时，应尽量除去这些物质。

10.2.2.　固液分离

不同性状的发酵液应选择不同的固-液分离设备。常用的分离设备有板框压滤机，鼓式真空过滤机和离心分离机等。

板框压滤机的过滤面积大，对不同过滤特性的发酵液适应性强，同时还具有结构简单，价格较低，动力消耗少等优点，目前广泛采用。但是，这种设备不能连续操作，设备笨重，劳动强度大，卫生条件差，非生产的辅助时间长。自动板框过滤机是一种较新型的压滤设备，板框的拆装、滤渣的脱卸和滤布的清洗等都能自动进行，大大缩短了非生产的辅助时间和减轻了劳动强度。对于菌体较细小、粘度较大的发酵液可加入助滤剂或采用絮凝等方法预处理后再进行压滤。

鼓式真空过滤机能连续操作，并能实现自动化控制，但是压差较小，主要适用于霉菌发酵液的过滤。而对菌体较细或粘稠的发酵液不太适用。一种较好的解决办法是过滤前在转鼓面上预铺一层助滤剂。放线菌发酵液可采用这种方式过滤。

离心分离也是常用的分离发酵液的方法。与压滤相比较，它具有分离速度快，效率高，操作时卫生条件好等优点，适合于大规模的分离过程。但是，离心分离的设备投资费用高，能耗较大。常用的离心沉降分离设备有管式和碟片式离心机等。在出渣方式上，除人工间歇出渣外，还有自动出渣离心机，可以连续操作。对于含固量较多的发酵液，还可采用倾析式（或称螺旋型）离心机（decanter centrifuge），它依靠离心力和螺旋的推进作用自动排渣。

10.3.　细胞破碎及其碎片分离

对于胞外产物只需直接将发酵液预处理及过滤，获得澄清的滤液，作为进一步纯化的出发原液。而对于胞内产物，则需首先收集菌体，进行细胞破碎，使代谢产物转入液相中，然后，再进行细胞碎片的分离。

10.3.1.　细胞破碎方法

细胞破碎的目的是释出细胞内含物，其方法很多，有物理、生物和化学等各种方法。按照是否存在外加作用力可分为机械法和非机械法两大类，图 24 列出了一些主要方法。

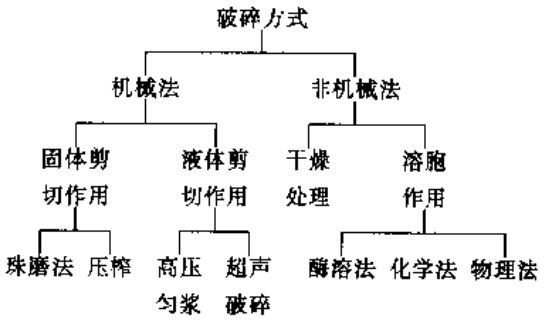


图 24　细胞破碎方法分类

目前人们仍在探寻新的细胞破碎方法，如激光破碎法、冷冻-喷射法、高速相向流撞击法等，细胞破碎的研究有待不断深入和完善。

常用的破碎方法主要有如下几种：(a)高压匀浆法；(b)高速珠磨法；(c)超声破碎法；(d)化学渗透法；(e)

酶溶法。

以高压匀浆和珠磨为代表的机械法与以化学渗透和酶溶为代表的非机械法相比各有特点，见表10。

表10 机械破碎法与非机械法的比较

比较项目	机械法	非机械法
破碎机理	切碎细胞	溶解局部壁膜
破片大小	碎片细小	碎片放大
内含物释放	全部	部分
粘度	高（核酸多）	低（核酸少）
时间，效率	时间短，效率高	时间长，效率低
设备	需专用设备	不需专用设备
通用性	强	差
经济	成本低	成本高
应用范围	实验室、工业范围	实验室范围

大规模生产中常用高压匀浆器（high pressure homogenizer）和球磨机（ball mill）。前者主要利用液相剪切力和与固定表面撞击所产生的应力；后者主要依靠研磨，两者机理不同，可相互补充。

10.3.2. 细胞碎片分离

细胞碎片的分离常用前述固-液分离，特别是离心分离的方法。

10.4. 产物分离提取

经固液分离或细胞破碎及碎片分离后，活性物质存在于滤液中，滤液体积很大，浓度很低，第一步操作为初步分离或提取，主要目的在于浓缩，也有一些纯化作用。

10.4.1. 沉淀法

沉淀法通常作为初步分离的一种方法，用于从去除了菌体或细胞碎片的发酵液中沉淀出生物产物。沉淀法的优点是成本低、收率高（不会使蛋白质等大分子失活）、浓缩倍数高并且操作简单。

根据所加入沉淀剂的不同，沉淀法可以分为以下几种：(a)盐析法；(b)等电点沉淀法；(c)有机溶剂沉淀法；(d)非离子型聚合物沉淀法；(e)聚电解质沉淀法；(f)高价金属离子沉淀法等。

(1) 盐析法 最常用的盐析剂是硫酸铵。硫酸铵价廉、溶解度大，且能使蛋白质稳定。缺点是水解后变酸，在高pH下会释放出氨；腐蚀性强；残留的硫酸铵在食品中虽然少，也会影响风味，在医疗上有毒，因此必须除去。

(2) 等电点沉淀法 适用于憎水性较强的蛋白质，例如酪蛋白，在等电点时能形成粗大的凝聚物。等电点沉淀法的主要优点是很多蛋白质的等电点都在偏酸性范围内，无机酸价廉，且某些酸，如磷酸、盐酸和硫酸的应用能为蛋白质类食品所允许，无需将残余的酸除去。缺点是酸化时易使蛋白质失活。

(3) 有机溶剂沉淀法 优点是溶剂容易蒸发除去，不会残留在成品中，适用于制备食品蛋白质。有机溶剂密度低，与沉淀物密度差大，便于离心分离。有机溶剂沉淀法的缺点是容易使蛋白质变性失活，有机溶剂易燃、易爆，安全要求较高。

(4) 非离子型聚合物沉淀法和聚电解质沉淀法 加入非离子型聚合物如PEG等或者加入聚电解质，其作用与絮凝剂类似，同时还兼有一些盐析和降低水化等作用，它们应用于酶和食品的回收中。PEG对大多数蛋白质有保护作用，但聚电解质往往会使蛋白质结构改变。另外与其他絮凝剂一样，加入量不能太多，否则会引起胶溶作用而重新溶解。

(5) 高价金属离子沉淀法 优点是它们在稀溶液中对蛋白质有较强的沉淀能力。处理后残余的金属离子可用离子交换树脂或螯合剂去除。

10.4.2. 溶剂萃取法

溶剂萃取法是用一种溶剂将产物自另一种溶剂（如水）中提取出来，以达到浓缩的目的。

溶剂萃取法比化学沉淀法分离程度高，比离子交换法选择性好，传质快，比蒸馏法能耗低且生产能力大，周期短，便于连续操作，容易实现自动化。

溶剂萃取法在生物工业上是一种重要的提取方法和分离混合物的单元操作，在抗生素、有机酸、维生素和激素等发酵产物上应用得相当普遍。近年来一系列新技术，如反胶团萃取（reversed micelle extraction）、超临界萃取（supercritical fluid extraction）和液膜萃取（liquid membrane extraction）等也普遍用于生物制品如酶蛋白质、核酸、多肽和氨基酸等的提取、精制。

(1) 溶剂选择 萃取用的溶剂除对产物有较大的溶解度，还应有良好的选择性。除了萃取能力高，分离程度高以外，其操作使用方面还要求：(a)溶剂与被萃取的液相互溶度小，粘度低，界面张力适中，使相的分散和两相分离有利；(b)溶剂的回收和再生容易，化学稳定性好；(c)溶剂价廉易得；(d)溶剂的安全性好，如闪点高、低毒等。在生化工程中常用的溶剂有乙酸乙酯、乙酸丁酯和丁醇等。

(2) 萃取方式 工业上萃取操作包括三个步骤：(a) 混合，料液和萃取剂充分混合形成乳浊液，生物物质自料液转入萃取剂中；(b) 分离，将乳浊液分成萃取相和萃余相；(c) 溶剂回收。

混合通常在搅拌罐中进行，也可以将料液和萃取剂以湍流程度在管道内混合，称为管道萃取；也有利用在喷射泵内涡流混合进行萃取，称为喷射萃取。分离通常利用离心机，溶剂回收可以利用蒸馏方式完成。萃取过程按其

操作方式可以分为单级萃取和多级萃取，后者又可分为错流萃取和逆流萃取。

在多级逆流萃取中，在第一级中加入料液，并逐渐向下一级移动，而在最后一级中加入萃取剂，并逐渐向前一级移动。料液移动的方向和萃取剂移动的方向相反，故称为逆流萃取。在逆流萃取中，只在最后一级中加入萃取剂，与单级萃取和错流萃取相比，萃取剂消耗量较少，萃取液平均浓度较高。

(3) 超临界流体萃取　对一般物质，当温度和压力略超过或靠近临界点时，其性质介于液体和气体之间，称为超临界流体。超临界流体的萃取能力和萃取速度，优于一般溶剂。因为超临界流体的密度和液体相近，粘度和气体相近，溶质在其中的扩散速度可为液体的 100 倍，流体的密度越大萃取能力也越大，改变温度和压力可改变萃取能力，使对某些物质具有选择性。常用二氧化碳作为萃取剂，因其临界压力较低，操作较安全，且无毒，适用于萃取非极性物质，对极性物质萃取能力差，需加入极性的辅助溶剂，称为夹带剂 (entrainer)。本法还具有节约能量等优点，已开始应用在食品工业和生物工程中，如咖啡脱咖啡因，啤酒花油制备等。

(4) 反胶团萃取　反胶团萃取目前还处于实验室阶段，但有希望用于大规模蛋白质提取。反胶团可以看作是 50～100nm 的水溶液微滴依靠表面活性剂分散在非极性溶剂中。在反胶团中，蛋白质处于水溶液的环境中，因而不会失活，如水溶液中含有几种蛋白质，可调节系统的条件，使一些蛋白质溶于反胶团中，而其他蛋白质则不溶，可以达到分离的目的。

10.4.3.　两水相萃取法

通常的溶剂萃取法很难应用于提取生物大分子。这是因为蛋白质遇到有机溶剂易变性失活，而且有些蛋白质有很强的亲水性，不溶于有机溶剂。

把亲水性聚合物加入水中会形成两相。在这两相中，水分都占很大的比例 (85%～95%)，生物活性蛋白质或细胞器等能以不同的比例分配于两相中，目前已应用于几十种酶的提取。

(1) 两水相萃取　生化工程中应用的典型两相系统是聚乙二醇-葡聚糖和聚乙二醇-无机盐系统，这是由于这两种聚合物都无毒性，收录在很多国家的药典中，而且它们的多元醇或多糖结构能使生物高分子稳定。

两水相萃取法主要应用于胞内酶提取。胞内酶提取的第一步是先将细胞破碎得到匀浆液，匀浆液粘度很大，有微小的细胞碎片存在。两水相系统可用于除去细胞碎片以及酶的进一步精制。

运用两水相萃取法，应满足下列条件：(a)欲提取的酶和细胞应分配在不同的相中；(b)酶的分配系数应足够大，使在一定的相体积比时，经过一次萃取，就能得到高收率；(c)两相用离心机很易分离。

典型的从细胞碎片中分离酶的流程见图 25。

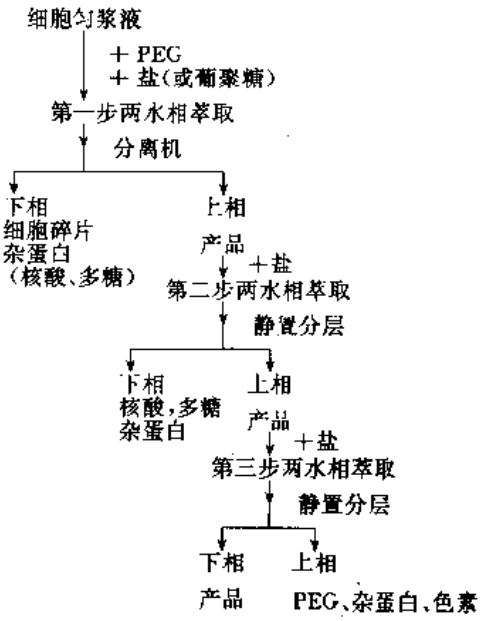


图 25　三步两水相萃取酶的流程

(2) 亲和萃取　为了提高分配系数和萃取效率，把亲和层析法和两水相萃取法结合起来，称为亲和萃取或亲和分配。把一种配基 (ligand) 与一种成相聚合物以共价相结合，这种配基能与被提取的蛋白质有很强的亲和力。配基可以是一种离子交换剂如 DEAD-葡聚糖，一种憎水性的酯如 PEG-棕榈酸或一种生物特异性的配基，例如支链淀粉。离子交换依靠于蛋白质中可离解基团，选择性不是很强。若利用底物、抑制剂、抗体或受体等作为配基，具有生物特异性，则选择性可大大增加。最近利用三嗪染料与蛋白质之间的特殊亲和力将染料与 PEG 制备成衍生物，已用于提取脱氢酶和激酶。配基可反复利用。与亲和层析相比，传质速度要快得多。

10.4.4.　膜分离法

膜分离技术是用半透膜作为选择障碍层，允许某些组分透过而保留混合物中其他组分，从而达到分离目的的技术。与一般分离方法相比，它具有设备简单、操作方便、无相变、无化学变化、处理效率高、节能而且费用较低等优点。通常膜分离在常温下操作，这对处理热敏物质如食品、药物和生物工程产品来说，显得格外有利。

用于生物技术产品处理的几种主要膜过程列于表 11。

(1) 微滤　利用筛分原理分离、截留直径为0.02～10μm 大小粒子的膜分离技术，即微滤膜的孔径为 0.02～10μm。

(2) 超滤　其分离原理也可基本理解为筛分原理，但有些情况受粒子荷电性与荷电膜相互作用影响。它可

表11 用于生物工程后处理的几种主要膜过程

过程	膜	驱动力	应用对象	示 例
微滤	对称微孔膜，0.05～10μm	压力0.1～0.5MPa	消毒澄清细胞收集大分子物质分离	培养基液除菌体，产品消毒，细胞收集
超滤	不对称微孔膜，1～20nm	压力0.2～1MPa		酶及蛋白质的分离浓缩，超滤杀和纯化血浆分离，膜反应器，脱盐，去热源
反渗透	带皮层的不对称膜	压力1～10MPa	小分子溶质浓缩	低浓度乙醇浓缩，糖及氨基酸的浓缩等
透析	对称的或不对称膜	浓度梯度	小分子有机物和无机物离子	脱除小分子有机物或无机物离子
电渗析	离子交换膜	电位差	离子和蛋白分离	脱盐，氨基酸分离等

分离分子量为300～1000000d（1d＝1u＝1.660540×10^{-27}kg）的可溶性大分子物质，对应孔径为1～200nm。

(3) 反渗透 在高于溶液渗透压的压力作用下，只有溶液中的水透过膜，而所有溶液中的大分子、小分子有机物及无机盐全被截留。它分离的基本原理是溶解扩散，理想的反渗透膜应被认为是无孔的，但实际"膜孔径"为0.1～1nm。

(4) 透析 基于分子大小、分子构象与电荷，以浓度梯度为驱动力，通过水与小分子物质扩散达到分离浓缩的目的。透析膜具有反渗透膜无孔和超滤膜细孔的特性，根据所用膜孔径不同，可分离浓缩大分子，除去中小分子有机物及无机盐。缺点是处理量小，速度慢。

(5) 电渗析 是通过电位差下用荷电膜从水溶液中分离离子的过程。含离子溶液在电场作用下正负离子通过相应的阳阴离子交换膜而变成脱盐水，或其正负离子因电场作用和膜电荷排斥无法通过膜而膜外离子可透过进入成为浓盐水。

膜分离的应用范围很广，例如纯水制造、工业废水处理和在食品、牛乳、生物技术工业中回收有价值的产品等。反渗透主要用于海水、苦咸水脱盐，纯水制造以及小分子产品的浓缩等；微过滤主要用于某些产品的最后成品阶段，去除一些所夹带的微细异物；而超滤在生物技术中应用最广，主要用于血浆制品、疫苗、酶、发酵产品和一些注射剂的去热原等。它可用以补充或取代一些传统的分离技术，如离心、透析、蒸馏、盐析、蒸发和色层分离等，能使产品成本降低，质量提高。

10.4.5. 吸附法

在酶、蛋白质、核苷酸、抗生素、氨基酸等产物的分离、精制中进行选择吸附的方法，应用较早。在生化产品的生产中，常用各种吸附剂、胶凝剂进行脱色、去热原、去组胺等杂质。使用的吸附剂有高岭土、氧化铝、酸性白土等无机吸附剂、胶凝型离子交换树脂、活性炭、分子筛和纤维素等，以及有机大孔吸附剂等。

吸附法一般有下列优点：(a)可不用或少用有机溶剂；(b)操作简便、安全、设备简单；(c)生产过程中pH变化小，适用于稳定性较差的生化物质。但吸附法选择性差、收率不太高，特别是无机吸附剂性能不稳定，不能连续操作，劳动强度大，炭粉等吸附剂还影响环境卫生。所以吸附法曾经几乎被其他方法取代，但随着凝胶类吸附剂、大网格聚合物吸附剂的合成和发展，吸附法又重新为生化工程领域所重视并获得应用。

按照作用力的差别，吸附作用可以分为三种类型。

(1) 物理吸附 吸附剂和吸附物通过分子力（范德华力）产生的吸附称为物理吸附。这是一种最常见的吸附现象，它的特点是吸附不仅限于一些活性中心，而是整个自由界面。

物理吸附是可逆的。吸附的同时，存在着解吸。由于分子力的普遍存在，一种吸附剂可吸附多种物质，没有严格的选择性。但由于吸附物性质不同，吸附的量有所差别。物理吸附与吸附剂的表面积、细孔分布和温度等因素有关。

(2) 化学吸附 化学吸附是由于吸附剂在吸附物之间的电子转移，发生化学反应而产生的，属于库仑力范围，它与通常的化学反应不同的地方，就是吸附剂表面的反应原子保留了它和它们原来的格子不变。由于是化学反应，故需要一定的活化能。化学吸附的选择性较强，即一种吸附剂只对某种或几种特定物质有吸附作用。化学吸附一般为单分子层吸附，吸附后较稳定，不易解吸。

(3) 交换吸附 吸附剂表面如为极性分子或离子所组成，则它会吸引溶液中带相反电荷的离子而形成双电层。这种吸附称为极性吸附，在吸附剂与溶液间发生离子交换，即吸附剂吸附离子后，它同时要放出等当量的离子，离子的电荷是交换吸附的决定因素。离子所带电荷越多，它在吸附剂表面的相反电荷点上吸附力越强，电荷相同的离子，其水化半径越小，越易被吸附。

10.4.6. 离子交换法

离子交换法是通过带电的溶质分子与离子交换剂中可交换的离子进行交换而达到分离目的的方法。该法主

要依赖电荷间的相互作用，利用带电分子中电荷的微小差异而进行分离，具有较高的分离容量。

离子交换法按操作方式分间歇分批操作及柱式操作两种。间歇操作又叫静态处理，将离子交换剂浸于工作液中，达到平衡后，滤出介质进行洗脱。柱式操作又称动态法，交换、洗脱、再生等步骤均在柱内进行，亦称为离子交换色谱法（ion exchange chromatography）。

离子交换剂的选择是十分重要的。离子交换剂是一类能显示离子交换的功能高分子材料。功能基由固定在骨架上的带电基团与可进行交换的能移动离子两部分组成，选择合适的树脂是应用离子交换方法的关键，要根据被处理液的性质及目标产物的要求来选择不同类型的树脂，一般来说，对强碱性物质宜选用弱酸性树脂，强酸性树脂固然也能吸附，但解吸较困难。对弱碱性物质宜选用强酸性树脂，若选用弱酸性树脂，则因弱酸、弱碱所成的盐易水解，故不易吸附。同样道理，弱酸性物质宜用强碱性树脂，强酸性物质宜用弱碱性树脂。同时，选择时还应考虑树脂的交联度、交换容量等特性。

10.5. 产物精制

经初步纯化后，体积已大大缩小，但纯度提高不多，需要进一步进行精制（高度纯化）。精制的方法很多，初步纯化中的某些操作，如沉淀、超滤等也可应用于精制。大分子（蛋白质）和小分子物质的精制方法有类似之处，但侧重点有所不同，大分子物质的精制依赖于色层分离，而小分子物质的精制常常利用结晶操作。

10.5.1. 色谱分离法

色谱分离是一种高效的分离技术，过去仅用于实验室中，最近规模逐渐扩大而应用于工业上。操作在柱中进行，包含两个相——固定相和移动相，由于物质在两相间分配情况不同，在柱中的运动速度也不同而获得分离。

（1）分类　色谱分离法，按照溶质分子与固定相相互作用的机理不同，可分为色谱分离法（靠吸附力不同而分离），分配色谱分离法（按各物质在两液相间的分配系数不同而分离）以及凝胶过滤法（靠各物质的分子大小或形状不同而分离）等几大类。

吸附色谱分离法还包括离子交换色谱分离法（靠各物质与固定相之间的离子交换能力的不同而分离），金属螯合色谱分离法（靠各物质与固定相上的金属离子的络合能力的不同而分离），疏水作用色谱分离法（靠各物质与固定相之间的疏水作用的强弱不同而分离），共价作用色谱分离法（靠巯基化合物的巯基与固定相表面的二硫键作用得到分离）等等。

上述这些色谱分离法的机理都是基于溶质与固定相之间的非专一性的物理-化学作用。对于生物大分子物质分离，溶质分子的大小、所带的电荷以及它们的极性等特性并不是产生高度选择性的基础，大多数生物大分子（例如抗体、输送蛋白、酶、核酸、多糖以及受体蛋白等）都有能与专一性很强的配基相结合的生物功能。这种利用生物大分子与各种配基的生物识别能力进行色谱分离的技术便是近年来迅速发展的一门新的有效的色谱分离法亲和色谱分离法（affinity chromatography）。

按实验技术分，色谱分离法还可以分为低压色谱分离技术（操作压力小于 0.5MPa），中压色谱分离技术（操作压力在 0.5～5MPa 之间），高压色谱分离技术（操作压力在 5～40MPa 之间），以及电泳法（靠溶质分子在电场中移动速度不同而分离）。

按固定相的形状不同，可以分为柱色谱分离法，纸色谱分离法和薄层（板）色谱分离法。按流动相的物态不同，可以有气相色谱分离法和液相色谱分离法。气相色谱分离法仅限于能够气化的物质，并且主要用于分析（称气相色谱分析）。按操作方式不同，色谱分离法可以分为迎头法（frontal analysis）、顶替法（displacement analysis）以及洗脱法（elution analysis）。其中洗脱法应用最广。

（2）基本过程　将待分离的混合液加入色谱柱的上部令其流入柱内，然后加入洗脱剂（eluant）冲洗。各组分和固定相间常存在一定的化学亲和力，故各组分的移动速度低于流动相的速度，如果亲和力大小不同，则各组分的移动速度也不一样，因而产生差别阻滞。当继续加入洗脱剂时，如果柱有足够长度，则各种组分逐渐分离。亲和力小的组分跑在最前面，最先从柱中流出。加入洗脱剂而使各组分分离的操作称为展开（development），洗脱时从柱中流出的溶液称为洗脱液（eluate）。而将展开后各组分的分布状况称为色谱（chromatograph）。

10.5.2. 结晶法

结晶是制备纯物质的有效方法。在生物技术中，结晶主要应用于抗生素、氨基酸、有机酸等小分子产物作为精制的一种手段。由于晶体外观较好，易为消费者所喜爱，所以小分子生产中常以结晶作为最后一步的精制操作。

固体有结晶和无定型两种状态。两者的区别在于它们的构成单位（分子、原子或离子）的排列方式的不同，前者有规则，后者无规则。由于排列需要一定的时间，在条件变化缓慢时，有利于晶体的形成；相反，条件变化剧烈，晶体快速强迫析出，溶质分子来不及排列时，就形成沉淀（无定形）。但沉淀和结晶的过程本质上是一致的，都是新相形成的过程。

由于只有同类分子或离子才能排列成晶体，故结晶过程有很好的选择性，析出晶体纯度较高。此外，结晶过程成本低、设备简单、操作方便，所以广泛用于生物技术产品的精制中。

（1）结晶过程　结晶可以认为是沉淀的一种特殊情况，结晶的先决条件是溶液要达到过饱和。要达到过饱

和，可加入某些物质，使溶解平衡发生改变，例如盐析、调pH等，也可将溶液冷却或将溶剂蒸发。正确控制温度、溶剂的加入量和加料速度可以控制晶体的生长，有利于结晶的选择性和结晶体分离。例如青霉素G用乙酸丁酯从发酵液中萃取出来，然后加入乙酸钾的酒精溶液以产生沉淀。柠檬酸在工业上用蒸发浓缩再冷却的方法进行结晶。

(2) 重结晶 重结晶，特别是在不同溶剂中反复结晶，能使纯度提高。因为杂质和结晶物质在不同溶剂和不同温度下的溶解度不同。

重结晶的关键是选择合适的溶剂。如溶质在某种溶剂中加热时能溶解，冷却时能析出较多的晶体，则这种溶剂可以认为适用于重结晶。如果溶质溶于某一溶剂而难溶于另一溶剂，且该两溶剂能互溶，则可以用两者的混合溶剂进行试验。其方法为将溶质溶于溶解度较大的一种溶剂中，然后将第二种溶剂加热后小心地加入，一直到稍显混浊，结晶刚开始为止，接着冷却，放置一段时间使结晶完全。

10.6. 成品加工

根据产品使用时的要求，一般经提取和精制后，最后还需要一些加工步骤。例如浓缩、无菌过滤和去热原、干燥、加入稳定剂等。如果最后要求的是结晶性产品，则浓缩、无菌过滤和去热原等步骤应放在结晶之前，干燥常常是最后一道工序。

10.6.1. 浓 缩

浓缩可以采用升膜或降膜式的薄膜蒸发（停留时间为1min左右）。对热敏性物质，可采用离心薄膜蒸发器（停留时间为1～10s），而且可处理粘度较大的物料。最近发展起来的膜技术，也可应用于浓缩。

10.6.2. 无菌过滤和去热原

热原是指多糖类物质，从细菌的细胞壁产生，注入体内会使体温升高。传统的去热原方法是蒸馏或石棉板过滤，但蒸馏只能用于能蒸发或冷凝的产品，石棉板过滤对劳动保护和产品质量都有一定的问题。当产品分子量在1000以下，用截留分子量为10000的超滤膜除去热原是很有效的，若结合使用微滤膜同时也可达到无菌要求。

10.6.3. 干 燥

当最后产品是固体时，一般需要干燥，以除去残留的水分或溶剂。干燥的方法很多，如真空干燥、红外线干燥、沸腾干燥、气流干燥、喷雾干燥和冷冻干燥等。干燥方法的选择应根据物料性质、物料状况及当地具体条件而定。一般说来，真空干燥的效率不高，需要时间较长；红外线干燥虽然装置简单，但温度较高；气流干燥和沸腾干燥效率较高，但物料所处温度也较高。对热敏物质来说，以喷雾干燥和冷冻干燥较宜。喷雾干燥虽然温度也较高，但干燥速度快，干燥时间一般只需几秒。冷冻干燥由于温度低，不会使物料失活，最安全，但处理量小，操作时间较长（一般不会低于8h），且装置复杂、费用昂贵，只适用于处理非常不稳定的物质，在其他方法不能采用时采用。

11. 蛋白质工程

11.1. 概 述

所谓“蛋白质工程”简单地说，就是运用蛋白质结构功能和分子遗传学方面的知识，从改变或合成基因入手，定向地改造天然蛋白质或者设计制造新的蛋白质的技术。

蛋白质工程作为一个独立的学术领域是20世纪80年代才出现的，它是基因工程、蛋白质结构和计算技术互补发展和渗透的结果。蛋白质工程的问世标志着人类不仅可以通过基因工程生产各种珍贵有用的蛋白质，而且还可以按照人类的意愿和需要改造已有的蛋白质，甚至设计和创造出自然界原来不存在的全新蛋白质。从进化的观点看，天然蛋白质的结构应该是最合理的，其性质也应该是最能适应环境要求的。但是，为了某一具体目的，现代医学和工业往往需要目的蛋白质具有新的结构和性质，而这些性质是天然蛋白质所不具备的。例如枯草杆菌蛋白酶第222位甲硫氨酸残基易被氧化而导致酶失活，用定点突变将此甲硫氨酸残基置换成丙氨酸或丝氨酸残基，则变体蛋白酶的抗氧化能力大大提高。用传统的技术如诱导突变或化学修饰，在一定程度上虽然也能达到改变蛋白质结构的目的，但却很难做到定向和完善，只有蛋白质工程手段才能为实现定向合理地改变蛋白质结构提供可能性。

自1981年美国GENE公司的K. Ulmer把这种技术或方法命名为“蛋白质工程”以来，蛋白质工程受到了各方面的重视，成为当代主流科学的一个组成部分。

另见蛋白质。

11.2. 蛋白质工程的研究方法

蛋白质工程的研究内容是以蛋白质分子的精细三维结构为基础，通过分子设计和基因操作定向改造蛋白质或者设计全新的蛋白质。目前X射线单晶结构分析、二维核磁共振溶液构象分析、计算机图像显示和辅助设计、DNA重组技术在定位突变和盒式突变中的应用以及基因的化学合成在技术上都已趋成熟，就有可能对目的蛋白质进行设计和施工。

11.2.1. 蛋白质工程程序

图26简示了进行蛋白质工程研究的全过程。在蛋白

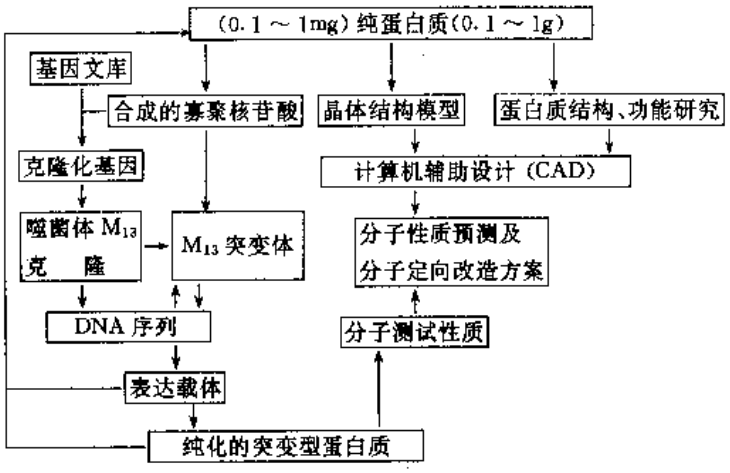


图 26　蛋白质工程的程序（邹承鲁、雷克健，1987 年）

质结构与功能研究的基础上，借助于计算机图像显示和分子辅助设计，提出对目的蛋白分子的改建或构建方案，只要按预定的目的蛋白分子的氨基酸的排列顺序，来修饰或构建编码目的蛋白的基因，并通过遗传工程途径，即可获得所需的目的蛋白。

如图 26 所示，分离纯化 0.1～1.0mg 目的蛋白质，并解析其部分肽段的一级结构。据此及编码原则设计并合成相应同位素标记寡聚核苷酸片段，以此从基因文库中分离编码该蛋白质的克隆化基因。转入噬菌体 M_{13} 系统，用双脱氧链端终止法完成其 DNA 序列分析，通过表达载体获得较多量（0.1～1.0g）该蛋白质。从晶体结构模型及结构与功能研究出发，借助计算机辅助分子设计，提出分子预期性质及改造方案。通过合成寡聚核苷酸-M_{13} 系统定位突变，并分离其突变体，引入表达载体生产并纯化多量突变型蛋白，分析并测试其性质，再指导进一步分子设计以最终获得预期性质的分子。

11.2.2.　蛋白质工程方法

在目前，甚至在以后相当长的一段时间内，蛋白质工程方法的某些方面，特别是蛋白质结构功能研究方面，还不十分成熟，在实际应用时，可利用一些其他的生物学方法和策略来改善上述不足，而不能拘泥于所谓“严格的”蛋白质工程定义。广义的蛋白质工程的研究方法，可概括成 4 类。

(1) 某些蛋白质或多肽的部分功能可由相应的一级结构决定的情况下，如果想通过对这些蛋白质的功能元件进行分解或重组，来获得具有单一或复合功能的新蛋白质，可以用“分子剪裁”的方法来实现，即对这些蛋白的功能元件相应的一级结构进行分解或重组，而不需要从空间结构的角度进行考虑。对已经获得基因的蛋白质，可用基因重组(剪裁)的方法来实现蛋白质功能元件的重组。根据“中性突变”的原理（利用大多数氨基酸都有几种 DNA 编码的情况，可以改变 DNA 顺序而不改变编码的氨基酸）基因定位诱变法，很容易把蛋白质结构元件编码的 DNA 顺序两端，修饰成限制性内切酶位点，但又不改变原来的氨基酸顺序，从而方便地对有关的基因编码顺序进行分解或重组，以达到对蛋白质“结构-功能”区域分解或重组的目的。

如英国剑桥大学 Winter 等用上述基因操作方法，把人抗体分子重链上的抗原互补决定因子换成小鼠的，使原来那个小鼠单抗分子所具备的抗原结合专一性被转移到人的抗体分子上，使之与人的单抗具有同样的效果。又如对枯草杆菌蛋白酶氧化稳定性的改造。已知枯草杆菌蛋白酶的氧化不稳定性是由于位于靠近活性中心的 222 位有一个容易被氧化的甲硫氨酸残基，分别用其他 19 种氨基酸替换这个残基的结果表明，大部分突变型酶的氧化稳定性得到了明显的提高（但它们的活力都有不同程度的降低）。

(2) 在目的条件下对随机诱变基因库进行定向的筛选和选择。这种方法的前提是必须有一个对目的基因表型的高效检测筛选系统。

由于目前对很多蛋白质的结构功能关系的认识还不够，还很难按照预定的目标进行分子设计。对于这些蛋白质来说，可用对限定的 DNA 顺序在体外进行随机诱变的方法，即对目的基因或其某个区域在体外进行随机诱变（这与涉及整个细胞的经典随机诱变方法有本质的区别），并对诱变所得的突变型基因表达的突变型蛋白质，在预定条件下进行高效的检测和筛选，就有可能获得具有预期特性的新蛋白质。

例如，Liao 等（1986 年）把经过随机诱变的卡那霉素酶抑制剂的基因转入嗜热杆菌中，然后在高温中筛选能在含有卡那霉素培养皿上生长的转化子，结果获得了

耐热的卡那霉素酶抑制剂。

又如，枯草杆菌蛋白酶用一种带有蛋白酶活力指示剂的薄膜在期望条件（例如高温、极端pH、有机溶剂、氧化剂等）下进行酶反应，从而筛选出在期望条件下具有高活力的蛋白酶及其相应的菌落。然后通过测定相应的蛋白酶基因的DNA顺序，来定出基因上的突变位点。用这样的方法已分别筛选出耐碱的或耐热的枯草杆菌碱性蛋白酶。

(3) 用蛋白质工程方法研究和阐明蛋白质“结构-功能”的关系，并且尽可能达到定量的水平。这是蛋白质工程的主体，这样做能为蛋白质工程提供分子设计的数据，这也被作为广义的蛋白质工程的内容之一。

这方面的工作内容包括：鉴定酶或蛋白质的功能部位，鉴定各个氨基酸残基在酶或蛋白质功能中起的作用，研究配位体结合和酶催化的本质，研究蛋白质折迭和稳定性，研究蛋白质和核酸等其他生物大分子的识别和结合，以及蛋白其他性质的研究等。例如，有人用“随机诱变-检测筛选”方法，来鉴定目的蛋白中对某些特性或功能特别重要的氨基酸残基，然后再通过这些位点对该蛋白质的结构功能进行更加深入的研究。

(4) 在对一个蛋白质的“结构-功能”关系深入理解的基础上，通过严格的分子设计，将其定向地改造成一个具有预期新特性的蛋白质。这类工作完全符合“严格的”蛋白质工程的定义。但是在目前还不容易做到，而这又正是要研究蛋白质工程的方向。这类工作内容包括：对天然蛋白质进行少数几个氨基酸残基的替换（小改），分子剪裁（中改），或者局部重建（大改）；还包括从头设计一个自然界没有的全新蛋白质。一般地讲，“小改”和“中改”是目前蛋白质工程中的主要做法，对于“大改”和“从头设计”，只有全面掌握一级结构决定高级结构的规律，掌握高级结构与生物功能的相关性，才有真正可能。有人已开始尝试做一些“大改”或“从头设计”的工作。

例如：美国纽约洛克菲勒大学的E. T. Kaiser实验室设计建造了好几种降钙素的类似物。这些类似物和野生型的降钙素只有40%的同源性，但具有相同的生物活性。他们的目标是希望得到一种能抵抗酶降解的降钙素，能在临床使用时以口服代替注射。这种新药将适合于同时患有骨质疏松症等的病人。

又如：Biopolymers公司正在设计制造一种用于外科手术的粘合剂。他们从天然蛋白的降解物中，找出一些能在溶液中形成无序螺旋的多肽片段，通过对这些多肽片段的结构分析，设计合成一个十肽片段。再把75～85个编码片段的基因连在一起，使之能表达一种具有重复十肽的高分子量蛋白。据报道，他们正在研究的20种肽类似物，都对肌肉有惊人的粘合力。另外他们还在开发各种不同外科手术专用的粘合剂，例如用于角膜移植和用于整形外科的手术胶水，它们要求具备不同的粘力和回吸作用。

11.3. 应用和发展前景

11.3.1. 蛋白质结构与功能的理论研究

蛋白质工程的出现为研究蛋白质的结构与功能的关系提供了一种新的、有力的工具。与沿用的化学修饰方法相比，蛋白质工程有其优越性。它可根据人们的意愿在蛋白质分子的指定部位进行氨基酸残基的置换、增删乃至将一段序列插入或删去，这样可以更好地开展结构与功能的研究。

蛋白质工程的最终目标在于改造天然的蛋白质，设计和构建具有新的特性的蛋白质分子。为此首先需要掌握蛋白质的结构与功能关系的内在规律。蛋白质工程方法本身就是研究蛋白质结构和功能之间关系的有效手段。特别是研究非共价作用力在蛋白质结构和功能中的作用，如Fersht等根据其空间结构酪氨酸tRNA合成酶与底物之间可能形成11对氢键，将有关的氨基酸残基系统地置换并定量地研究了氢键对底物专一性和催化常数的影响，深入研究了结构和功能的关系，这说明了蛋白质工程作为研究手段的重要意义。

80年代以来，蛋白质工程已广泛地应用于研究蛋白质稳定性、蛋白质卷曲的机制、寡聚蛋白的亚基装配及其与配基的结合以及酶的作用机理等方面，并取得了很多进展，其中尤以酶学方面的研究最为活跃。

了解酶的作用机理，常常需要对反应进程中酶结合的底物、中间物、产物和过渡态中间物等进行鉴定，并且测定它们与酶之间相互作用的能量。在这方面，蛋白质工程独具优越性。

如嗜热脂肪芽孢菌酪氨酰-tRNA合成酶，这是应用蛋白质工程研究酶的结构与功能的一个成功的例子。

在蛋白质工程出现之前，对于酪氨酰-tRNA合成酶以及所有其他氨酰-tRNA合成酶的催化机制都不清楚。多年来对于20种氨酰-tRNA合成酶采用了蛋白质化学和动力学方法进行的研究均未能揭示它们的催化机制。在一些水解酶的研究中发现的广义致碱催化或共价催化等机制对氨酰-tRNA合成酶都不适用。通过用蛋白质工程方法研究，知道酪氨酰-tRNA合成酶催化酪氨酸的活化反应完全是利用了结合能的缘故。酶分子中的某些残基并不与基态的底物相结合，而仅对过渡态起稳定作用。正是这种过渡态的稳定作用，促进了氨基酸的活化反应。

11.3.2. 工业酶的改造

蛋白质工程方法在工业酶方面的应用，起步早，进展快。工业酶常被用作研究蛋白质结构功能的样品，有较好的酶学甚至晶体学等的研究基础，它们的遗传学研究背景也比较清楚，因此比较容易对工业酶进行分子设计，而

且它们的蛋白质工程产物不会像医用蛋白制品那样，必须考虑改变结构的蛋白是否会引起免疫问题或者产生其他副作用，往往需要经过较长时间的医学鉴定。而经改造的工业用酶能较快地投入应用。即使根据特殊需要完全从头设计一种新酶，一般也不会有产生其他副作用的问题。

一种工业酶能否得到较好的生产和应用，除了它必须具备的特定的酶学性质以外，往往还取决于它在特定条件下的活性和稳定性。例如，对氧化剂、有机溶剂、重金属、极端 pH 或者极端温度的稳定性等。用蛋白质工程方法改进酶在这些方面的特性，成为工业酶的蛋白质工程的首要目标。目前在工业酶的蛋白质工程的研究中，进展最快的是枯草杆菌蛋白酶的蛋白质工程，到目前为止已经获得一系列具有新特性的酶，其中有耐热的、耐碱的或者抗氧化的等一系列新型的碱性蛋白酶。这些酶的研制成功，使枯草杆菌蛋白酶有了新的功效和更广的使用范围。例如，在用作洗涤剂的添加剂时，抗氧化的蛋白酶可以和增白剂一起使用，耐碱的蛋白酶能省去酶的保护剂，耐热的蛋白酶使洗涤剂能在较热的水中使用，增强去污能力等等。这样就能生产新型的合成洗涤剂。而且，蛋白酶在各种情况下的稳定性的提高，还能减少生产、运输和保存过程中酶活力的损失，从而降低生产成本，提高经济效益。现在，上述一系列具有新的特性的枯草杆菌碱性蛋白酶已成为世界上第一批获得专利的、经过蛋白质工程改造取得的新酶。

11.3.3. 工业用蛋白质的重建

所谓“重建”，这里是指“部分重建”和“完全从头设计”两种类型。目前已掌握的蛋白质结构功能知识还很少，但终究已测定了 300 多个蛋白的三维空间结构，并已从中总结了很多规律性的东西，因此从头设计一个具有特定功能的简单蛋白的可能性还是存在的。对于工业用蛋白质来说，一般没有“免疫”或其他“安全问题”，最适合于非天然蛋白产品的研制。因此已有不少关于这方面的“尝试”的报道。

(1) 美国陆军部门研究人员正在用蛋白质工程方法研制高抗张强度的蚕丝纤维。据分析，蚕丝的强度取决于折叠层的结晶区，而其延伸性则取决于无定形区。他们用蛋白质工程方法，按蚕丝蛋白的序列，通过合成基因，改变结晶区和无定形区的比例以及这两个区段的性质，创造出具有特殊性能的蚕丝纤维，以供弹道及其他军事用途。

(2) 美国杜邦公司设计了一个仅由丝氨酸和亮氨酸组成的 21 个残基的肽段，由于在这个肽段中疏水和亲水残基是交替出现的，因此在形成螺旋时疏水和亲水残基将分别集中在两侧，而具有所谓“两亲性”，由此可进一步制成高级纤维。此外，他们预先制备一个填有磷脂双分子的疏水膜，然后把这一个两亲性螺旋嵌入磷脂双分子层中，结果其疏水面向外和磷脂层接触，亲水面向内，在疏水膜中形成一个极性离子通道。这样的材料有可能用于生物化学检测器或传感器。

(3) 美国纽约洛克菲勒大学的 E. T. Kaiser 博士用蛋白质工程方法研制一种能用于有机物转换的半合成酶，把黄素 (flavin) 共价连接到血红蛋白上，使这一般的氧结合蛋白转变成一种“羟基转化剂”。另外，他们的实验室还用蛋白质工程方法把木瓜蛋白酶变成一个半合成的氧化还原酶。

虽然这方面的研究还刚刚开始，但已显示了十分诱人的前景。

12. 糖工程

12.1. 概　述

糖工程 (glycotechnology) 是继 70 年代的基因工程，80 年代的蛋白质工程，而于 90 年代发展起来的一个新的科学技术领域，它是以糖生物学 (glycobiology) 的最新知识为依据，研究提高糖链在应用领域的使用价值，并使之实用化的一门新型学科。日本学者预测，90 年代的糖工程将成为 21 世纪的热点和重大学科。

为了深刻理解糖工程的内在含义，必须首先对糖链的含义、糖工程的背景和糖工程的重要性有初步了解。

12.1.1. 糖链及糖缀合物

糖链是由单糖经生物体内的有关糖苷酶的作用而形成的聚合体。进而和体内的蛋白质或脂质相结合形成糖蛋白，或糖脂，或蛋白质多糖 (proteoglycan) 等极为复杂的复合分子。这一类复合分子统称糖缀合物 (glycoconjugate)。

最近的结构分析表明，构成糖链的寡糖约有 20 个左右单糖，在动物中构成糖链的单糖种类约有 10 种。与核酸和蛋白质相比，糖链的结构要复杂得多。因为核酸是由 4 种核苷酸组成的 2 条直链状结构，蛋白质也是由 20 种氨基酸构成的链状或环状结构。而糖链却不同，它是由单糖组成 4～5 条链扭结在一起，而且结合方式多样，还带有复杂的分枝结构。这样复杂的寡糖结构再与蛋白质或脂质相结合，构成的糖缀合物，其结构就更为复杂。这也许就是糖工程这门学科发展如此缓慢的症结所在。可以说，迄今为止，在分子生物学领域中，糖链结构和生物学功能的关系、糖链结构的构建控制机制等均是尚未深深触及的领域。

最近，对糖链的结构解析表明，糖蛋白或糖脂的糖链均是有 20 个以内的单糖所组成的寡糖，它们各自具有固有的生物学功能。近来发现，在作为蛋白质多糖的葡糖胺多糖 (glycosaminoglycan) 中存在有寡糖大小的功能性结

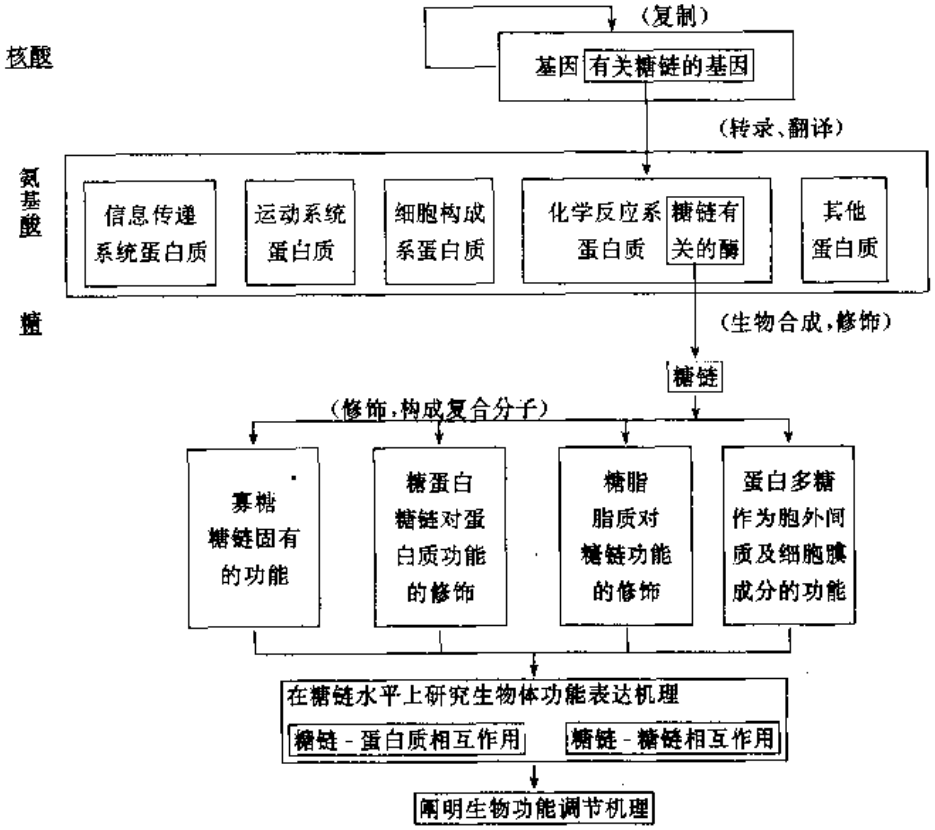


图27 糖链和糖缀合物在生物合成中的位置及功能

构区域(domain)。例如,在某些葡糖胺多糖中有5个单糖构成的寡糖和抗凝血酶Ⅲ(antithrombin)特异性结合就显示抗凝血活性。又如,构成动、植物的蛋白质几乎都是具有寡糖结构的糖蛋白。这些糖蛋白质中的糖链都直接影响着细胞间的信息传递,细胞的粘接。虽然人们知道了这些现象,甚至可以对蛋白质部分的结构和功能进行一定的解析,但是,对糖链部分的解析还有待于糖工程的进一步发展。

糖脂也是具有糖链结构的复合分子。对于只具有一条糖链的糖脂,由于可以用有机化学的方法来进行处理,因此,其合成、结构及其功能的解析就取得了较大进展。糖脂中糖链固有的功能受脂质修饰的影响,随着脂质受到修饰,固定在细胞表面的糖链结构和密度的变化将关系到细胞间的信息传递。现已搞清,蛋白质磷酸化酶为糖脂所修饰,糖脂在维持神经系、免疫系功能上起着重要作用,预计在癌症、神经系疾病、免疫系疾病等方面也与糖脂有密切关系。

蛋白多糖是具有很大分子量的、结构和功能解析最困难的一种复合分子。其中代表性的蛋白多糖葡糖胺聚糖的分子量高达数十万,糖链有数条乃至几十条。蛋白多糖主要作为胞外间质存在,它在细胞间相互功能调节上起重要作用,最近在细胞核中也发现了它的存在,因此其结构和功能的研究就更引人注目。

随着分子生物学的进展,核酸和蛋白质、蛋白质和蛋白质之间的相互作用正日趋明朗,而寡糖、糖蛋白、糖脂、蛋白多糖这一物质类群与各色各样的生物现象密切相关,生物体将具有糖链的这一结构特征作为重要的生物学信息而加以利用。因此,搞清糖链和蛋白质、糖链和糖链间的相互作用,从发现生物新功能的观点来看是极为重要的。正因为如此,糖工程在日本被称为糖链工学。

现将糖链及糖缀合物在生物体生物合成中所处的位置及其作用概括于图27中。

12.1.2. 糖工程的兴起及其技术背景

(1)技术背景 如前所述,糖工程是以在糖链水平上阐明生物体功能调节机制,开发糖链的结构和功能解析方法以及糖链的再构成技术为目标的新型科学技术领域。基于这种认识,那些推动细胞工程、基因工程、蛋白质工程发展的细胞生物学、分子生物学及其相关学科领域也是糖工程发展的学科基础。

随着基因工程、蛋白质工程的发展,无数的基因被克隆,并对其结构和表达调节机制、基因表达产物的结构和功能等方面进行了研究,搞清了生物现象、生物体功能与基因及蛋白质之间的关系。与此同时,也逐步搞清了这些生物现象和生物体功能表达的内部关系仅仅从基因、蛋白质的结构和功能关系是无法解释的。这些现象和功能实际上是反映了细胞相互间的功能调节机制,细胞间、胞内外及细胞内的生物信息的传递。

细胞生物学研究的进步使人们搞清了与细胞相互间功能机制有关的各种各样的分子，并知道其中的大多数是带有糖链的糖缀合物，它们在功能调节机制中起着重要作用，正是这种作用才能使生物体个体的发生、发育、老化，细胞的增殖、分化，神经系、免疫系和内分泌系的正常发育等得以稳定进行。可见，搞清糖链的作用本质是多么重要。

基因工程和蛋白质工程的种种研究成果为糖工程的研究积累了许多与糖链有关的酶及糖链识别蛋白等方面的知识和数据。同时，随着这些用于糖链合成、分解、修饰等酶的分离提纯技术的进步，以及产生这些酶的基因表达调节机制的阐明，这就为阐明糖链的构建机制提供了基础。另外，随着识别糖链结构的蛋白质，如外源凝集素 (lectin) 及其基因的被鉴定，特异性识别糖链的单克隆抗体也逐步被开发，由于它们对特定糖链的亲和性，这就为糖链的检测、分离、结构和功能的分析提供了条件。

不言而喻，分析技术和检测仪器设备的进步也是糖工程得以发展的重要技术基础。例如，高压液相色谱 (HPLC) 检测和制备技术的进步，利用糖链识别蛋白的糖链亲和性层析技术的开发，被称之为电流分析法 (amperometry) 的新检测技术在糖链分离中的应用等。作为糖链结构分析用的核磁共振 (NMR) 技术，超导技术，计算机技术，质谱 (MS) 分析技术等都已在糖链的结构分析和制备中开发应用了。过去只有少数特定实验室才能进行的制备试验和结构分析工作，现在已可在许多实验室开展起来。糖链的结构分析在发达国家正向大众化急速发展。现将糖工程的技术背景概括于图 28 中。

(2) 兴起　早在 60 年代科学家发现了细胞表面密布有糖缀合物的糖链，并推测它们是细胞间识别的信息分子。70 年代开始了糖领域的第一次革命，建立了用高精度仪器的化学测定法和用内切型、外切型糖苷酶类测定糖链结构的技术，揭示了糖链结构惊人的多样性、复杂性和微不均一性 (microheterogenity)。80 年代末出现了糖领域的第二次革命，其代表是将合成糖链的糖基转移酶克隆成功。尽管它可以解释糖链多样性的由来，但仍无法揭示其功能。90 年代初，科学家在各自的研究室同时发现了血管内皮细胞-白细胞粘附分子 (ELAM-1，后改称 E-选择蛋白，E-selectin)，它能识别白细胞表面的四糖唾液酸路易斯 X (sialyl Lewis X，简写为 SLe^x)，它是一种血液抗原，当组织受到损伤或感染时，白细胞与内皮细胞粘附，沿壁滚动，终至穿过血管壁进入受伤组织以杀灭入侵的病原物。这是真正第一次在人体中确证糖结合蛋白 E-selectin，P-selectin 和 L-selectin 等与寡糖 SLe^x 之间的识别功能。使人吃惊的是在肺癌和肠癌细胞表面也存在 SLe^x。这场革命引发了一场制备抗炎药和抗癌药的大竞赛，许多以糖命名的药厂如雨后春笋般发展起来。这里值得一提的是在这场竞赛中作出突出贡献的美国 Scripps 研究所的华裔科学家王啟辉。他首先用酶法合成了 SLe^x，生产量级达到 100g 级，价格降低了 3～4 个数量级，他还创制了化学和酶法相结合的糖肽自动固相合成仪。

正因为糖链及糖缀合物逐渐成为生物学领域研究的热点，世界发达国家都给予了高度重视。日本政府科学技术厅于 1989 年底提出了“关于建立糖工程综合研究开发推进战略”，并于同年创办了糖工程方面的专门杂志 “Trends in Glycoscience and Glycotechnology”。1991 年由科学技术厅、厚生省、农林水产省和通产省联合实施 “糖工程前沿计划”，投资数百亿日元。同时成立了以糖工程专家木幡阳 (A. Kobata) 为主席的“糖工程研究协议会”。美国能源部资助佐治亚大学，于 1986 年创建复合糖研究中心 (CCRC)，建立糖结构数据库 (CCSD)，到 1992 年底糖结构数据已达 22 000 个，预计目前已达数万个。

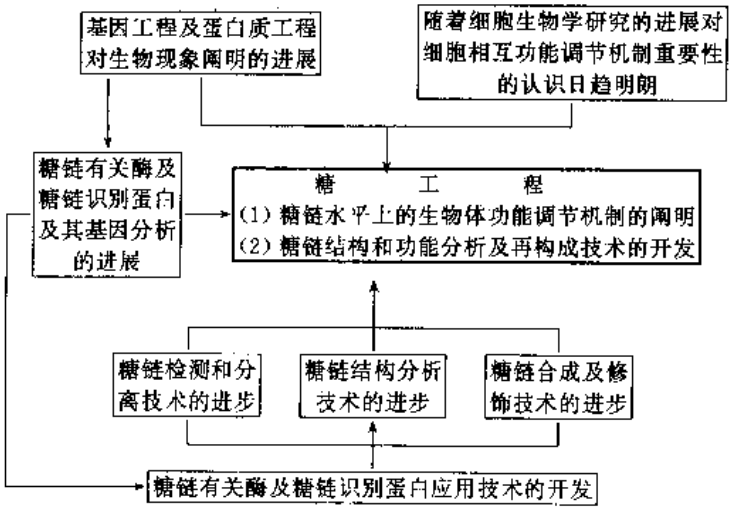


图 28　糖工程的技术背景

英国牛津大学也成立了糖生物学研究所（Glycobiology Institute）。瑞典早在1983年就创建Biocarb集团，研究复合糖的结构和生物学功能，重点是哺乳动物和微生物细胞表面受体、癌有关抗体、自身抗体疾病以及复合糖结构分析试剂和合成。其他像丹麦、荷兰、法国、瑞士、德国、加拿大等国都设立了研究机构，并取得某些领先的研究结果。

关于糖工程的国际交流活动也相当活跃。1993年5月在美国旧金山由美国Cambridge Healthtech Institute (CHI)主持召开了首届"国际糖工程会议"，大会主席G. W. Hart宣称"生物化学中最后一个巨大前沿：糖生物学的时代正在加速来临"。当年9月又在国立健康研究所(National Institute of Health，NIH)召开了"Glycobiology:New Perspectives on Human Disease"会议。1994年2月还在旧金山召开了第二届"国际糖生物学讨论会"。1994年5月在美国加利福尼亚州La Jolla召开第二届糖工程年会。1995年3月，在日本举办了"糖生物学和糖工程"培训班，由日本、美国、英国等国家的著名学者亲自主讲。由此可见，国际糖工程的研究是以迅猛的速度发展。中国还是处于起步阶段。最近，作为探索性研究已列入国家"九五"攻关计划。

12.2. 糖工程的现状

12.2.1. 糖工程的内容框架

在糖工程中，作为研究开发对象的物质是糖链以及含糖链的复合分子，即糖缀合物。实际是称之为寡糖、糖蛋白、糖脂及蛋白多糖等4类物质。糖链一词蕴含着它是具有生物学信息物质的概念。因此，一般所说的多糖类物质尽管也是糖链的一种，但从糖工程的观点看，目前还不包括在糖工程的研究范围。当然，随着糖工程研究的进展，多糖类物质也可能成为这个领域的研究对象。

糖工程的研究是旨在阐明细胞相互间的功能调节机制，也就是说是在细胞群乃至组织的水平上阐明其生理功能。因此，其研究对象是以多细胞生物的高等生物为中心，它所研究的糖链及糖缀合物是以来自于高等生物的物质为重点。然而，由于微生物或藻类产生的糖链及其糖缀合物都进行过比较详细的研究，这些物质对于高等生物也具有生物活性，与高等生物的生物功能有密切关系。因此，把这类物质作为研究对象是必要的，而且，可以作为糖工程研究的重要实验材料。

作为糖工程的技术领域主要包括两大部分：(a)在糖链水平上阐明生物体功能调节机制；(b) 开发解析糖链结构和功能关系的技术及糖链再构成技术。现将这两部分所包含的内容概要介绍如下。

(1) 在糖链水平上的生物体功能调节机制

a. 糖链的生物合成及分解机制　这里主要是二个方面的内容：(a)研究具有各种各样结构和功能的糖链在生物体内的合成机制及其分解、修饰机制；(b)研究糖链和蛋白质或脂质的结合形态以及形成更复杂的复合分子的机制，研究糖链硫酸化等的修饰机制。

b. 细胞相互间的功能调节机制　它包括：(a) 研究葡糖胺葡聚糖、植物细胞壁、多糖等的功能域；(b) 研究糖蛋白、糖脂及蛋白多糖中的糖链在细胞间、胞内外、细胞内的信息传递机制中所起的作用；(c)研究识别糖链的分子（蛋白质及糖链）和糖链的相互作用。

c. 高级的生物体机制　它包括：(a) 寡糖所固有的生物学信息和糖链结构间的相关性研究；(b) 糖蛋白、糖脂、蛋白多糖在发生、分化、老化、癌化机制中所起作用的研究；(c) 糖缀合物在维持神经系、免疫系等稳定正常发育及维持正常功能中所起作用的研究；(d)糖缀合物在微生物、植物等生物功能调节机制中作用的研究。

d. 糖链的利用技术　它包括：(a)模拟糖链功能域结构的生物活性物质的开发；(b)有关糖链的疾病预防、诊断、治疗技术的开发；(c)有关植物防御反应的控制技术等农业技术的开发；(d)在生物功能调节机制阐明的基础上发展新的生物技术应用领域。

(2) 糖链的结构及功能解析和再构成技术的开发

a. 分离精制技术　它包括：(a)糖链及糖缀合物的抽提、分离和精制技术；(b)从糖缀合物上切割糖链的技术及糖链片断化技术；(c)糖链及糖缀合物检测技术。

b. 结构解析技术　它包括：(a)糖链组成分析及一级结构解析技术；(b)糖链的高级结构解析技术；(c)糖缀合物高级结构解析技术。

c. 合成和修饰技术　它包括：(a)糖链的化学法和酶法合成技术；(b)糖缀合物的合成技术；(c)硫酸化等糖链的化学修饰技术。

d. 糖链有关酶及糖链识别蛋白的利用技术　它包括：(a)有关糖链合成用酶的应用技术；(b)有关糖链分解和修饰用酶的使用技术；(c)有关糖链-蛋白质、糖链-脂质的连接和切断用酶的利用技术；(d)识别单克隆抗体，植物凝血素等糖链特异性结构的蛋白质的利用技术；(e)改变糖链实验体系以及特异性识别糖链的蛋白质的设计、生产技术。

12.2.2. 糖工程的现状

与核酸和蛋白质一样，糖链在生物学上也被认作是重要的信息物质。在生命科学的研究中，物质的结构和功能是不可分的，在糖工程的研究中，结构和功能同样是一个重要问题。下面简单介绍糖工程在这些方面的研究进展。

(1) 寡糖的调节功能　由20个左右的单糖组成的寡糖可以由糖缀合物切割所得，也可以从长的糖链经糖链分解酶分解所得。例如，来源于植物细胞壁的被称之为

寡糖素 (oligosaccharins) 的寡糖，在植物体内就具有调节功能。当植物体受到微生物感染时或经诱发物 (elicitor) 处理时，它就作出应答，就合成并积累抗微生物的植物防御素 (phytoalexins)。迄今为止，已有好几种具有生物活性的寡糖被发现，例如，大豆疫霉感染大豆时，病原体的细胞壁上的具诱发活性的寡糖-β-葡萄糖可被大豆各器官的细胞膜上的专一受体识别，并以非共价键结合，使大豆积累植物防御素。又如，许多真菌细胞壁和无脊椎动物中所含几丁质和脱乙酰几丁质中的寡糖片断也能在植物中诱发抗病反应，产生植物防御素。有的寡糖还能调节植物的生长。例如，当木聚糖被 β-(1,4)内切葡聚糖酶降解成寡糖片断时，它就具有抑制生物的活性。

(2) 糖蛋白的生理功能　在糖蛋白中，寡糖是通过二种方式结合到蛋白质上，一种是蛋白质上的特定氨基酸序列通过酶所识别的 14 糖寡糖单位将糖链结合到蛋白质上，再经分解、修饰，完成糖链。另一种是将一个一个单糖结合到蛋白质上，形成糖蛋白。人体的蛋白质中，绝大多数是糖蛋白。所有的分泌蛋白质中也绝大多数是糖蛋白。在糖蛋白中蛋白质是生理功能的主要担负者，而糖链则对蛋白质的功能起修饰作用，归纳起来主要是两大类，一是分子内的作用，如蛋白质的正确折叠、细胞内定位、生物活性、溶解度、抗原性、半衰期、蛋白酶敏感性等。另一类是分子间的作用，如趋靶于溶酶体、趋靶于组织、细胞与细胞粘附和结合病原体等。归根结底是糖链影响蛋白的整体构象，从而影响由构象决定的所有功能。例如，促卵泡激素 (FSH)、促黄体激素 (LH) 和绒毛膜促性腺激素 (CG) 等这类糖蛋白激素均由 α 和 β 两个亚基组成，α-亚基的 56 位和 β-亚基的 82 位的 Asn 残基上有两条 *N*-糖链，所有 β-亚基的 13 位或 30 位的 Asn 残基上都结合有一条或二条 *N*-糖链。而 α-亚基上的 *N*-糖链对信号传递是关键性的，人工除去 *N*-糖链则变成颉颃体，与受体亲和力更强，但失去激活腺苷活化酶的能力。56 位的糖链是促进正确折叠所必需的，它保证了 α-亚基和 β-亚基的结合；82 位的糖链可防止 α-亚基被降解。又如糖链在细胞识别中也起重要作用。哺乳动物未受精卵有外胞被 (即透明区，zona pellucid，ZP)，它是精子受体所在部位，精子表面有与之互补的卵结合蛋白，二者专一的识别导致受精。小鼠精子受体 mZP3 为糖蛋白，有 3 个或 4 个复合型 *N*-寡糖和无数个 *O*-寡糖，在 ZP 表面排列有 109 以上的 mZP3，精子与 mZP3 结合成为胞吐型 (exocytosis)，称为顶体反应 (acrosome reaction)，使精子穿过 ZP 与卵子相遇，并与卵质膜融合，mZP3 立即失活，mZP3 的受体功能就在于它的 *O*-寡糖。以上仅举二例以说明糖链对蛋白质功能的影响。

(3) 糖脂的结构与生理功能　糖脂是由单糖逐个结合到脂质上而形成的。它存在于细胞的表面。随着个体发生、细胞的增殖分化、癌化等过程，糖链的结构和密度分布都将发生变化。糖脂的糖链直接关系到神经系统的发育、免疫系统的建立及其维持相应功能。因此，它与先天性代谢异常病、神经系统疾病、自我免疫疾病、癌症、病毒感染等疾病密切相关。例如，神经节苷脂 (ganglioside) 有抑制细胞增殖的作用，对白血病白细胞有诱导分化作用。

(4) 蛋白多糖的功能　蛋白多糖是在分子量数万至数十万的固有蛋白质上结合分子量高达数十万的直链状糖链而形成的。具有非常复杂的结构，有时，糖链多达数十条。作为蛋白多糖的核心蛋白质，已有一部分产蛋白基因被克隆，而对于葡糖胺葡聚糖部分生物合成所需的酶也已建立了丰富的数据库，但酶合成的机理至今还是一个谜。蛋白多糖与核酸、蛋白质的根本区别在于，即使从单一细胞分离的具有相同的核心蛋白，结合在其核心蛋白上的葡糖胺葡聚糖也是不均一的，这就给它的功能解析带来了更大的困难。蛋白多糖是存在细胞之间的胞外间质的主要成分，随着个体的发育、分化、形态形成等过程，无论在质上、量上以及组织特异性上都发生变化。最近发现，核心蛋白质能贯通细胞膜，和胞外间质及胞内骨架等都具有亲和性。而且，在细胞核中也发现了葡糖胺葡聚糖的存在。

在蛋白多糖中存在有活性寡糖域，例如，在 1980 年发现的肝素葡糖胺葡聚糖链中，除重复二糖单位外还有五糖域，这个结构区域和抗凝血酶 Ⅲ 有很高的亲和力，可大大提高抗凝血酶 Ⅲ 的抗凝血活力。最近的分子动态学研究表明，如果把第二糖上的硫酸换成磷酸，或把第五糖上的艾杜糖醛酸改为葡萄糖醛酸，均能导致失活，这说明这些必需基团的本质和空间取向是非常关键的。

12.3. 糖工程的应用领域

12.3.1. 寡糖的应用

(1) 随着构成葡萄糖胺葡聚糖功能域寡糖的结构和功能的阐明，可以开发新的活性寡糖。

(2) 在阐明来自于植物细胞壁寡糖(如寡糖素)和植物体防御反应之间的关系后，可以开发植物功能调节剂及植物防御技术。

(3) 随着寡糖结构和生物功能之间关系的数据大量积累，可以开发各种寡糖的同系物，这样就可促进糖工程的深入发展。

12.3.2. 糖蛋白的应用

(1) 搞清与糖链有关的疾病的发病机理，开发疾病的预防、诊断及治疗技术。

(2) 开发用于神经系发育、免疫系建立及维持其正常功能的新型药物。

(3) 阐明糖链与癌症浸润、转移的关系，开发高灵

敏度的诊断技术，预防癌症转移的技术及治疗药物。

(4) 阐明糖链与受精、着床的关系，开发新型的避孕药物。

(5) 搞清糖链对组织特异性蛋白的输送机制的影响，开发体内药物选择性靶的技术。

(6) 开发糖链引入技术，使由重组 DNA 技术产生的蛋白质转化为天然型蛋白。

(7) 利用微生物来源的糖链所构成的糖缀合物开发新型药物。

(8) 通过糖蛋白糖链的糖脂化，开发新型的生物活性物质。

12.3.3. 糖脂的应用

(1) 通过发生、分化、老化、癌化的机理和糖脂关系的研究以及糖脂生物活性控制方法的研究，开发与糖链有关的疾病预防、诊断和治疗技术。

(2) 研究糖脂特异性单克隆抗体的制备，开发神经疾患、自身免疫疾患、癌症等疾病的诊断和治疗技术。

(3) 糖脂先天性代谢异常的基因治疗。

(4) 在解析蛋白磷酸化酶和糖脂关系的基础上，阐明生物体信息传递机制。

(5) 对组织、脏器特异性糖链进行解析，开发药物向特定组织、脏器的选择性输送技术。

(6) 利用由微生物来源的糖链构成的糖脂，开发药物。

12.3.4. 蛋白多糖的应用

(1) 开发人工血管、人工组织和人工脏器。

(2) 在阐明葡糖胺葡聚糖功能域结构的基础上，开发新型药物。

(3) 搞清血液和尿中蛋白多糖代谢产物和生物体功能之间的关系，以此来开发临床检测技术。

(4) 阐明在癌症浸润、转移机理中蛋白多糖的功能，在此基础上开发抑制癌症转移的新技术。

(5) 解析识别葡糖胺葡聚糖的受体的结构和功能，研究在细胞核中出现的葡糖胺葡聚糖的由来、结构和功能，进而阐明生物体的新功能。

糖工程是 90 年代蓬勃发展起来的新型学科，是 21 世纪生命科学研究的热点。现已确证，糖链作为信息分子在受精、发生、发育、分化、神经系统、免疫系统恒态维持方面起着重要作用，在炎症及自身免疫疾病、病原体感染、植物与病原菌的相互作用、豆科植物与根瘤菌共生等方面糖链都起介导作用。糖链结构与功能的阐明将在疾病的预防和治疗，农业等方面开辟一个崭新的天地。要实现这一目标还面临着许多困难。首先要有一个逐步实施的战略方案，有一个共同协作的研究体制，要参与国际大协作。其次要有一个强力的支撑体制，包括资金支持，信息库的建立，实验材料的保障和实验技术、实验仪器设备的提供。

基本参考文献

1. 日本化学工学協会編，“化学工学の進歩 20・バイオテクノロジー，——生化学物質生産の基礎——”，槙書店，東京，1986.
2. 木幡陽，“糖鎖工学”，平河工業社，1992.
3. 川崎敏祐，*Bio Industry* (バイオインタストリー)，**9** (1)，6～10 (1992).
4. 金城、张树政，生物工程进展，**15** (3)，12～17 (1995)。
5. Stanley，P.，*Glycobiology*，**2** (2)，99～107 (1992).
6. Varki，A.，*Glycobiology*，**3** (2)，97～130 (1993).
7. 张敏先著，《生物工程 50 题》，科学普及出版社，北京，1985 年。
8. 张敏先、门大鹏、陶增鑫、蔡文敏编著，《生物工程》，人民教育出版社，北京，1985 年。
9. 门大鹏、张耀元、张敏先编著，《微生物和生物工业》，科学出版社，北京，1989 年。
10. 谢础、陈浩元主编，《跨世纪科技——回顾与展望》，中国青年出版社，北京，1992 年。
11. 铃木周一主编，霍纪文、姜远海译，《生物传感器》，科学出版社，北京，1988 年。
12. 焦瑞身等编著，《细胞工程》，化学工业出版社，北京，1989 年。
13. 熊振平等编著，《酶工程》，化学工业出版社，北京，1989 年。
14. 王培之主编，《蛋白质工程》，黑龙江教育出版社，哈尔滨，1991 年。
15. 俞俊棠、唐孝宣主编，《生物工艺学》，上、下册，华东化工学院出版社，上海，1991 年。
16. 于兆林等编译，《生物传感器》，上海远东出版社，上海，1992 年。
17. 许春向等编著，《生物传感器及其应用》，科学出版社，北京，1993 年。
18. 刘国诠主编，《生物工程下游技术》，化学工业出版社，北京，1993 年。
19. 李继珩、孙志浩、欧阳平凯编著，《生物工程》，中国医药科技出版社，北京，1995 年。
20. 焦瑞身等编著，《生物工程概论》，化学工业出版社，北京，1991 年。
21. 郁静怡、杨胜利，生物工程学报，**12** (2)，109～110 (1996)。

shengwujian

生物碱 Alkaloids

张如意 北京医科大学药学院

1. **概述** …… 424
2. **生物碱在植物界分布和存在形式** …… 425
2.1. 分布 …… 425
2.2. 存在形式 …… 425
3. **生物碱的性质** …… 426
3.1. 性状和颜色 …… 426
3.2. 旋光性 …… 426
3.3. 溶解度 …… 426
3.4. 碱性 …… 427
3.5. 沉淀反应和显色反应 …… 428
4. **生物碱的提取与分离** …… 428
4.1. 总生物碱的提取 …… 428
4.1.1. 酸水提取法 …… 429
4.1.2. 醇类溶剂提取法 …… 429
4.1.3. 有机溶剂提取法 …… 429
4.2. 生物碱的分离 …… 429
4.2.1. 利用生物碱及其盐溶解度差异进行分离 … 429
4.2.2. 利用生物碱碱性强弱不同进行分离 …… 429
4.2.3. 利用生物碱分子中某种基团不同，用化学反应进行分离 …… 430
4.2.4. 利用色谱法进行分离 …… 430
5. **生物碱的结构鉴定** …… 430
5.1. 紫外光谱和红外光谱 …… 430
5.1.1. 紫外光谱 …… 430
5.1.2. 红外光谱 …… 431
5.2. 质谱 …… 431
5.3. 核磁共振 …… 431
5.3.1. 氢核磁共振 …… 431
5.3.2. 碳核磁共振 …… 433
5.3.3. 二维核磁共振 …… 433
6. **生物碱的分类方法** …… 433
7. **来源于鸟氨酸的生物碱** …… 433
7.1. 吡咯啶衍生物 …… 433
7.2. 托品烷衍生物 …… 434
7.3. 吡咯里西丁衍生物 …… 435
8. **来源于赖氨酸的生物碱** …… 436
8.1. 哌啶衍生物 …… 436
8.2. 喹诺里西啶衍生物 …… 437
8.2.1. 牵牛生物碱 …… 437
8.2.2. 一叶萩生物碱 …… 437
8.2.3. 娃儿藤生物碱 …… 438
8.2.4. 杜英生物碱 …… 438
8.3. 喹诺里西啶衍生物 …… 439
8.3.1. 羽扇豆生物碱 …… 439
8.3.2. 石松生物碱 …… 439
8.3.3. 千屈菜科生物碱 …… 440
8.3.4. 其他 …… 441
9. **来源于邻氨基苯甲酸的生物碱** …… 441
9.1. 喹啉衍生物 …… 441
9.2. 吖啶酮衍生物 …… 441
9.3. 喹唑啉和喹唑酮衍生物 …… 442
9.3.1. 喹唑啉衍生物 …… 442
9.3.2. 喹唑酮衍生物 …… 442
10. **来源于苯丙氨酸和酪氨酸的生物碱** …… 443
10.1. 苯烃胺衍生物 …… 443
10.1.1. 简单芳胺类生物碱 …… 443
10.1.2. 麻黄生物碱 …… 444
10.2. 简单四氢异喹啉衍生物 …… 444
10.3. 苄基四氢异喹啉衍生物 …… 445
10.3.1. 苄基四氢异喹啉生物碱 …… 445
10.3.2. 阿朴菲生物碱 …… 446
10.3.3. 原阿朴菲生物碱 …… 447
10.3.4. 氧阿朴菲生物碱 …… 448
10.3.5. 帕文和异帕文生物碱 …… 448
10.3.6. 原小檗碱型生物碱 …… 448
10.3.7. 吗啡烷生物碱 …… 450
10.3.8. 莲花氏烷生物碱 …… 451
10.3.9. 普托品生物碱 …… 452
10.3.10. 菲啶类生物碱 …… 453
10.3.11. 苯酞异喹啉生物碱 …… 454
10.3.12. 丽春花烷生物碱 …… 455
10.3.13. 螺苄异喹啉生物碱 …… 455

10.3.14. 刺桐生物碱 …… 455
10.3.15. 双苄异喹啉生物碱 …… 456
10.3.16. 苄异喹啉类与其他类型生物碱构成的双聚物 …… 458
10.3.17. 苄基四氢异喹啉类生物碱的生源 …… 460
10.4. 苯乙基四氢异喹啉衍生物 …… 461
10.4.1. 简单苯乙基四氢异喹啉生物碱 …… 461
10.4.2. 高阿朴菲和高原阿朴菲生物碱 …… 462
10.4.3. 秋水仙生物碱 …… 462
10.4.4. 高刺桐生物碱 …… 463
10.4.5. 三尖杉生物碱 …… 463
10.4.6. 高吗啡烷生物碱 …… 464
10.4.7. 双苯乙基异喹啉生物碱 …… 465
10.5. 苄基苯乙胺衍生物 …… 465
10.5.1. 5,10b-乙桥菲啶衍生物 …… 465
10.5.2. 4,5-乙桥菲啶衍生物 …… 466
10.6. 吐根碱和其类似物 …… 467
11. 来源于色氨酸的生物碱 …… 467
11.1. 简单吲哚衍生物 …… 467
11.2. 咔唑衍生物 …… 468
11.3. 咔啉衍生物 …… 468
11.4. 吡咯啶吲哚衍生物 …… 469
11.5. 麦角生物碱 …… 469
11.5.1. 麦角胺型 …… 469
11.5.2. 克勒文型 …… 470
11.6. 单萜吲哚衍生物 …… 471
11.6.1. 柯楠因型生物碱 …… 472
11.6.2. 士的宁型生物碱 …… 473
11.6.3. 白坚木碱型生物碱 …… 473
11.6.4. 伊波加明型生物碱 …… 474
11.6.5. 埃布那明型生物碱 …… 475
11.6.6. 鸡蛋花型生物碱 …… 475
11.6.7. 长春蔓型生物碱 …… 475
11.6.8. 瓦勒阿科胺型生物碱 …… 475
11.7. 双吲哚类生物碱 …… 476
11.8. 与单萜吲哚类有关的生物碱 …… 477
11.8.1. 喜树生物碱 …… 477
11.8.2. 金鸡纳生物碱 …… 478
11.8.3. 其他 …… 479
12. 来源于组氨酸的生物碱 …… 479
13. 嘌呤类生物碱 …… 480
14. 萜类生物碱 …… 480
14.1. 单萜衍生物 …… 480
14.2. 倍半萜衍生物 …… 481
14.3. 二萜衍生物 …… 481
14.3.1. 乌头生物碱 …… 481
14.3.2. 红豆杉生物碱 …… 484
14.4. 三萜衍生物 …… 484
15. 甾类生物碱 …… 485
15.1. 孕甾烷衍生物 …… 485
15.2. 胆甾烷衍生物 …… 485
15.3. 异甾衍生物 …… 487
15.3.1. 瑟文型异甾生物碱 …… 487
15.3.2. 介藜芦碱型异甾生物碱 …… 488
15.3.3. 藜芦碱型异甾生物碱 …… 488
16. 大环生物碱类 …… 489
16.1. 美登素类生物碱 …… 489
16.2. 大环精脒和大环精胺类生物碱 …… 491
16.2.1. 大环精脒类生物碱 …… 491
16.2.2. 大环精胺类生物碱 …… 491
16.3. 环肽类生物碱 …… 492
16.3.1. 十四元环肽生物碱 …… 492
16.3.2. 十三元环肽生物碱 …… 492
16.3.3. 十五元环肽生物碱 …… 492
16.4. 环己肽类生物碱 …… 493
17. 其他 …… 493
附表 生物碱名称及CAS登录号 …… 494
参考文献 …… 503
基本参考文献 …… 508

1. 概 述

生物碱是一类存在于天然界的含氮有机化合物的总称。大多数生物碱有比较复杂的环状结构，氮原子结合在环内，有类似碱的性质，能和酸结合生成盐。大多数生物碱有特殊而显著的生理活性，是一类重要的天然有机化合物。不过也有例外，如麻黄碱的氮原子不在环状结构内，秋水仙碱的氮原子也不在环内，且几乎呈中性，但习惯上仍包括在生物碱范围内。而某些氨基酸、维生素、激素、肽类虽来源于天然界，也有含氮杂环结构，而不属于生物碱。由鼠李科、卫茅科植物中获得一类肽类化合物，如目罗环肽A (mucronine A) [38840-25-4] (**471**) 等，以环肽形式存在，则属于环肽生物碱 (cyclopeptide alkaloids)。因此生物碱一词至今尚无一个严格而确切的含义。

19世纪初德国学者F. W. Sertuner从鸦片中分离出吗啡，1820年法国学者Pelletier和E. Caventou从金鸡纳树皮中分离出奎宁和金鸡宁后，相继从民间药用植物

中发现了一系列生物碱，如可待因、箭毒碱、小檗碱、叶根碱等。这些生物碱都是各植物药的主要有效成分，有的作为药物沿用至今。后至 1952 年由印度民间草药蛇根木（*Rauwolfia serpentina*）的根部分离出利血平[1]，是降压的主要有效成分，对高血压病有较好疗效且毒性低，引起了极大重视。1962 年在筛选民间降血糖草药时，由长春花（*Catharanthus roseus*）中分离出长春碱和长春新碱，可用以治疗何杰金氏病、急性淋巴细胞白血病、淋巴肉瘤、绒毛膜淋巴上皮细胞癌等恶性肿瘤，是国际上应用较广的两种植物来源的抗癌药[2]。1972 年由产在埃塞俄比亚的卵叶美登木（*Maytenus ovatus Loes*）果实中分离出美登素[3]，是一种高效低毒、安全幅度大的抗癌活性成分，但由于果实中含量非常少，仅 0.2mg/kg，从中提取供药用是有困难的，因此开展了寻找美登素资源的研究。1979 年由麻黄根中分得麻黄根碱甲、乙、丙和丁四个降压活性成分[4]，属于新型大环精胺类生物碱，正说明了中医认为的“麻黄草具有升压作用，麻黄根具有降压作用”这一论断的正确性。紫杉醇（taxol）[33069-62-4]（**414**）（见 14.3.2.）属于 $C_3/C_8/C_6$ 三环二萜生物碱，结构新颖，是 M.C. Wani 等[5]于 1971 年首先由短叶红豆杉（*Taxus brevifolia*）的树皮中分离得到。但直至 80 年代，不但发现其抗癌活性强，且抗癌作用机理独特，是唯一的促进微管聚合、抑制微管蛋白解聚的植物药，因而引起了医药界极大的重视。对生物碱类成分的化学研究，中国科学家也作出了卓越的贡献，早在 30 年代即从事麻黄、延胡索、钩吻等常用中药中生物碱的研究。50 年代后又相继完成了莲心碱、一叶萩碱、槟榔碱等结构的研究，并以全合成证明。对国际公认的一些疗效显著的生物碱，也开展了资源调查、工艺路线、化学、药理等方面较为系统的研究，有的已投入批量生产。时至今日，由自然界中分离生物碱已达 1 万种左右，但对生物碱研究还在不断深入进行，必将促进生物碱成分的发掘，生物碱的类型和数量还会不断地增加。有不少生物碱早已成为正式药品，收载于许多国家的药典，长期以来供临床应用。为了寻找更优良的药物供临床应用，开展了某些生物碱的化学结构与生物活性关系的研究，又创制了许多合成衍生物，有的增强了疗效，有的克服了毒副反应，有的简化了结构利于制备，有的改善了溶解性能而成为更受临床欢迎的药物，因此生物碱的发现对药物化学学科的发展有着重要的意义。生物碱又是天然有机化学的重要研究领域之一，在生物碱研究中创立和发现了不少新的方法、技术和反应，对天然有机化学学科发展也有着重要的促进作用。

2. 生物碱在植物界分布和存在形式

2.1. 分　布

生物碱主要分布于植物界，动物中发现的生物碱为数不多。大多数生物碱分布于双子叶植物。防己科、茄科、罂粟科、豆科、夹竹桃科、毛茛科、小檗科、龙胆科、马钱科、木兰科和马兜铃科等植物中比较普遍地含有生物碱。单子叶植物中虽亦含有生物碱，如百合科、石蒜科、兰科等，但不如双子叶植物普遍。裸子植物只有少数科含有生物碱，如麻黄科、红豆杉科、三尖杉科均含有生物碱。

生物碱在植物科属中分布是不同的，在有些科植物中差不多所有植物都含有生物碱，而有些科中只有少数几个属或若干种植物含有生物碱。且往往是科属亲缘关系相近的植物，尤其是同属植物中含有的生物碱会具有近似的结构骨架，不过也有些植物中共存着结构骨架截然不同的生物碱，如在石蒜科植物（*Lycoris squamigera*）中发现异喹啉类石蒜碱、吲哚类水仙碱和含氮七元环的加兰他敏共存[6]。麻黄碱和大环精胺类麻黄根碱 A、B、C、D 共存于麻黄中，前者存在于地上部分，后者存在于根部。在一种植物中共存的生物碱，结构骨架虽然不同，彼此之间在生物合成的过程中往往会存在着密切的生源关系。

生物碱在植物体内较为集中地存在于某些器官，如根、茎、叶、花、果实和种子等；而有的植物往往只局限于某一器官含有大量生物碱，而其他器官则不含生物碱。植物生长过程中不同的条件包括自然环境与生长季节，对生物碱含量都可能有显著影响，因此采药时要注意产地和季节的选择。

2.2. 存在形式

生物碱大多数是与有机酸结合成盐的形式存在于植物细胞中，常见的有机酸有苹果酸、草酸、琥珀酸等。有些生物碱则与一些特殊的酸结合成盐存在，如罂粟酸（meconic acid）、乌头酸（aconitic acid）。有少数生物碱则与盐酸、硫酸、硝酸、氢溴酸等无机酸结合成盐存在。个别生物碱由于碱性弱或极弱，不易或不能和酸结合生成性稳定的盐，从而可能以游离碱的形式存在于植物中，如秋水仙碱（colchicine）[64-86-8]（**246**）（见 10.4.3.）、咖啡因（caffeine）[58-08-2]（**385**）（见 13.）、喜树碱（camptothecine）[7689-03-4]（**368**）（见 11.8.1.）。还有一些生物胺类（alkamines）结构中含有羟基，能与糖（如葡萄糖、鼠李糖、半乳糖、木糖等）结合成甙生物碱的形式存在于植物中，如贝母碱甙（peiminoside）是贝母碱（peimine）[23496-41-5]（**431**）（见 15.3.1.）的葡萄糖甙，存在于浙贝母（*Fritillaria thunbergii Miq*）中；番茄碱（tomatine）[17406-45-1]（**428**）（见 15.2.）是番茄次碱（tomatidine）[17406-45-0]（**427**）（见 15.2.）的四糖甙，番茄（*Lycopersicum esculentum Mill*）的叶中大量存在，是合成甾体激素的原料。还有一些生物胺分子中羟基则与有机酸结合形成酯类生物碱而存在于植物体中，如原藜芦碱 A（protoveratrine A）[143-57-7]（**435**）（见 15.3.1.）是原危林碱

(protoverine)[76-45-9](**434**)的四元酯，存在于白藜芦(*Veratrum album*)中，是其主要降压成分。近年又发现一些生物碱是以*N*-氧化物形式存在于植物体中[7]，主要是吡咯里西啶(pyrrolizidine)类野白合碱(monocrotaline)[315-22-0](**36**)(见7.3.)*N*-氧化物和喹诺里西啶(quinolizidine)类氧化苦参碱(oxymatrine)[16837-52-8](**69**)。由于*N*-氧化物对热不稳定，易失去氧而转变为叔胺碱，*N*-氧化物可能在生物碱生物合成中起着重要的作用。

3. 生物碱的性质

3.1. 性状和颜色

大多数生物碱由C、H、O、N元素组成，极少数分子中尚含有Cl、S等元素。生物碱多具苦味。多数生物碱为结晶形固体，有的为非晶形粉末，而少数为液体，例如毒藜碱(anabasine)[494-52-0](**50**)和烟碱(nicotine)[6912-85-2](**47**)(见8.1.)等。液体生物碱除少数例外，分子中多不含氧原子。少数生物碱在常压下可随水蒸汽蒸馏而逸出，如麻黄碱(ephedrine)[299-42-3](**11**)。个别生物碱有升华性，如咖啡因(**385**)。

生物碱大多数为无色或白色结晶，少数生物碱结构为共轭系统季铵衍生物而呈色，如小檗碱(berberine)[2086-83-1](**18**)(见10.3.6.)。蛇根碱(serpentine)[18786-24-8](**7**)呈黄色，小檗红碱(9-去甲小檗碱，berberabine)[17389-19-1](**158**)(见10.3.6.)则显红色，有的生物碱本身为无色结晶，而其盐类则为有色结晶，如血根碱(sanguinarine)[2447-54-3](**186**)盐类呈红色，白屈菜季铵碱(chelerythrine)[34316-15-9](**185**)(见10.3.10.)的盐类为黄色或金黄色。

3.2. 旋光性

大多数生物碱分子中有手性碳原子，有光学活性。少数生物碱分子中无手性碳原子，例如普托品(protopine)[130-86-9](**179**)(见10.3.9.)、罂粟碱(papaverine)[58-74-2](**118**)(见10.3.1.)无旋光性。旋光性是化合物常数，但并不是恒定不变，不仅是旋光度，甚至旋光方向常因pH值、溶剂等因素而有改变。如麻黄碱在乙醇或氯仿中呈左旋，在水中则呈右旋性。游离烟碱于中性溶液中呈左旋光性，在酸性溶剂中则呈右旋光性。有的生物碱旋光性很容易消旋化，例如*l*-莨菪碱(*l*-hyoscyamine)[101-31-5](**31**)(见7.2.)，由于分子中莨菪酸部分的手性碳原子而呈左旋性，其手性碳原子则居于功能基(羰基)的α位置，易产生互变异构，因此当与碱液接触或受热时，容易消旋化，转变为消旋莨菪酸与莨菪醇的酯，即阿托品(atropine)[51-55-8](**32**)。莨菪酸的互变异构如图1所示。

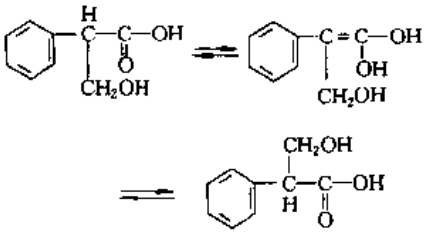


图1 莨菪酸互变异构

但在樟柳碱(anisodine)[52642-92-1](**34**)(见7.2.)分子中的羟基莨菪酸部分，由于羰基的α位H已被羟基所取代，不会产生互变异构，因此樟柳碱不容易消旋化。生物碱的旋光性还与生理活性有密切的关系。一般是左旋生物碱的活性较显著，右旋体活性较弱或甚至无活性。如*l*-莨菪碱散瞳活性比*d*-莨菪碱大100倍；和乌胺(去甲乌药碱，higenamine)[5843-65-2](**114**)(见10.3.)仅左旋体有强心作用；少数生物碱如可卡因(cocaine)[50-36-2](**1**)的局部麻醉作用，右旋体大于左旋体。又如毛果芸香碱(pilocarpine)[92-13-7](**3**)的右旋体在临床应用已有很长历史。

3.3. 溶解度

大多数游离生物碱易溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙醚、苯、氯仿等有机溶剂，不溶于水。而其盐类则易溶于水和醇类溶剂而不溶于或难溶于氯仿、乙醚等亲脂性溶剂中。但有不少例外，例如麻黄碱(**11**)、苦参碱(matrine)[519-02-8](**68**)、氧化苦参碱(oxymatrine)[16837-52-8](**69**)(见8.3.1.)能溶于有机溶剂也能溶于水。伪石蒜碱(pseudolycorine)[29429-03-6](**274**)(见10.5.2.)不溶于有机溶剂($CHCl_3$)而溶于水。吗啡(morphine)[57-27-2](**160**)(见10.3.7.)虽为叔胺生物碱，分子较复杂，并有酚羟基存在，具有酸碱两性，在水中溶解度很小，在亲脂性有机溶剂($CHCl_3$)中溶解度也很小，只有在醇类(乙醇、戊醇)溶剂中才比较大，如果将其酚羟基甲基化，转为只有具叔胺性质的可待因(codaine)[76-57-3](**161**)(见10.3.7.)，就可增加在氯仿中溶解度。奎宁(quinine)[130-95-0](**374**)(见11.8.2.)分子中有两个N原子，与盐酸可生成酸性盐酸奎宁(或称二盐酸奎宁)和中性盐酸奎宁(或称盐酸奎宁)，前者易溶于水(1∶0.6)而微溶于氯仿，显生物碱盐类溶解性能。但后者在水中溶解度较小(1∶16)而易溶于氯仿(1∶1)，说明分子中保留有游离叔胺基，仍然有游离生物碱的溶解性能。一般含内酯结构的生物碱于NaOH溶液中加热方可使内酯开环形成钠盐而溶于水，如毛果芸香碱(**3**)、那可丁(narcotine)[128-62-1](**192**)(见10.3.11.)。但喜树碱(**368**)在室温下即可与NaOH液反应开环生成钠盐而溶于水，加酸则又复原。季铵类生物碱则比较容易溶于水，显较强亲水性，不溶于有

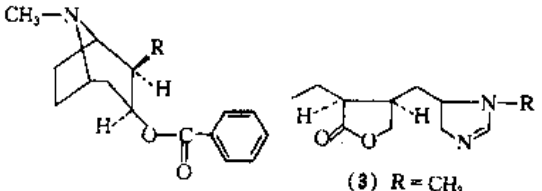
机溶剂中。甙类生物碱多数水溶性亦较大。生物碱无机酸的盐类的水溶性大于有机酸盐类。

3.4. 碱　性

生物碱的碱性强弱，决定于以下诸因素。

(1) 杂环结构中氮原子的结合状态　生物碱碱性强弱与氮原子杂化度有关，其碱性强度随杂化度升高而增强，即 $sp^3>sp^2>sp$。

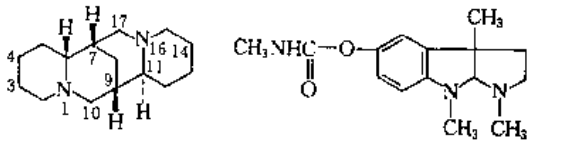
(2) 诱导效应　例如可卡因 (1) (见 7.2.) (pK_a 8.31) 分子中—$COOCH_3$ 基团的吸电子诱导效应使碱性降低，而弱于托哌可卡因 (tropacocaine [537-26-8] (2) (pK_a 9.88)；毛果芸香碱 (3)，由于 CH_3 取代而产生推电子诱导效应，使碱性比毛果芸香次碱 (pilocarpidine) [127-67-3] (4) 增强。



(1) R = $COOCH_3$
(2) R = H
(3) R = CH_3
(4) R = H

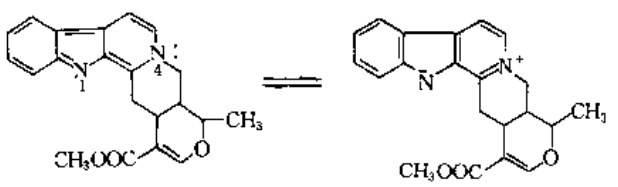
(3) 诱导-电场效应　生物碱分子中如果同时含有两个氮原子，即使环境完全相同，碱度也总是有差别的。例如司巴丁 (无叶豆碱，sparteine) [90-39-1] (5) (见 8.3.1.)，第一个氮原子 (N_1) (pK_a 11.4) 接受质子形成共轭酸后，就成了强吸电子基团，它对第二个氮原子 (N_{16}) (pK_a 3.3) 产生诱导效应和空间电场影响，而使碱度降低。

(4) 共轭效应　生物碱中 N 原子如为酰胺结构，由于 N 上孤电子对与酰胺羰基 p-π 共轭，其碱性很弱，如秋水仙碱 (246) (pK_a 1.84)、胡椒碱 (piperine) [94-62-2] (41) (见 8.1.) (pK_a 1.42)、咖啡因 (385) (pK_a 1.22) 都近于中性；又如毒扁豆碱 (physostigmine) [57-47-6] (6) (见 11.4.) 分子中有两个氮原子，N_1 的 pK_a 为 7.88，而 N_2 由于处于与芳环 p-π 共轭体系，pK_a 仅为 1.76。蛇根碱 (serpentine) [18786-24-8] (7) (pK_a 10.8) 分子中 N_4 有 α，β 双键，即具烯胺结构，N_4 上孤电子对参与了共轭体系，因之当双键转位，N_4 形成季铵型，N_1 原子作为 N_4 季铵的电子受体，所以碱性很强。



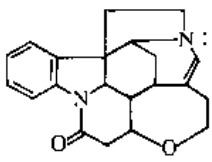
(5)

(6)

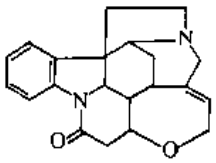


(7)

在新士的宁 (neostrychnine) [466-69-3] (8) 分子中，N 的 α，β 位虽也有双键，但由于 N 处在稠环的“桥头”，张力大，要使双键移位形成季铵型较为困难。而却由于双键的吸电子诱导效应的影响，使碱性减弱[6]。因此新士的宁的碱性反而较士的宁 (番木鳖碱，strychnine [57-24-9] (9) (见 11.6.2.) 为低。

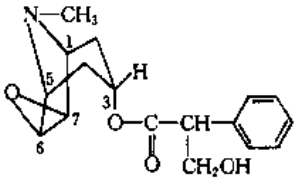


(8)

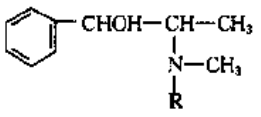


(9)

(5) 空间效应　东莨菪碱 (scopolamine [51-34-3] (10) (见 7.2.) 的碱性 (pK_a 7.50) 弱于 l-莨菪碱 (31) (pK_a 9.65)，这是由于在东莨菪碱的分子中，6、7 位存在环氧基，对 N 原子产生空间位阻，使碱性减弱，而 l-莨菪碱分子中无此环氧基存在。又如麻黄碱 (ephedrine) [299-42-3] (11) (pK_a 9.58) 和甲基麻黄碱 (N-methylephedrine) [552-79-4] (12) (见 10.1.2.) (pK_a 9.30)，由于后者在 N 原子上多一个甲基取代，产生空间位阻而使碱性减弱。

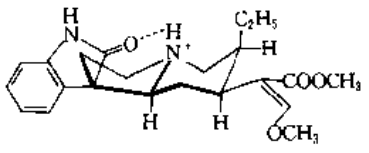


(10)

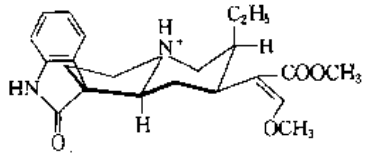


(11) R = H
(12) R = CH_3

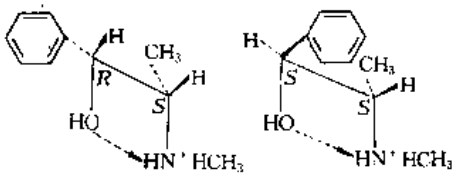
(6) 分子内氢键　分子内氢键形成对生物碱碱性强度的影响也较为显著。例如钩藤碱 (rhynchophylline) [76-66-4] (13) (见 11.6.1.) (pK_a 6.32) 成盐后分子中氮上氢与酮基形成分子内氢键，使其更为稳定，其碱性大于异钩藤碱 (isorhynchophylline) [6859-01-4] (14) (pK_a 5.20)，因后者无类似氢键的形成。当麻黄碱 (11) (pK_a 9.58) 和伪麻黄碱 (15) (见 10.1.2.) (pK_a 9.74) 的共轭酸分子中羟基和甲氨基形成分子内氢键时，在麻黄碱分子中甲基和苯基相重叠，不易形成稳定分子内氢键，而在伪麻黄碱分子中，甲基与苯基不会重叠，形成的分子内氢键较为稳定，从而有较强碱性。



(13)

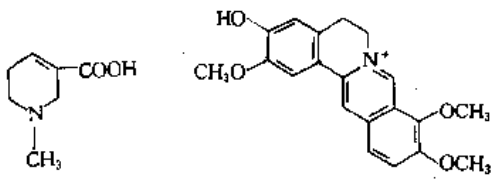


(14)

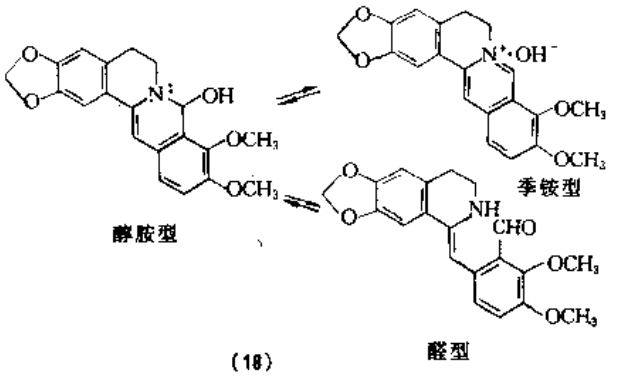


(11) (15)

(7) 其他基团 某些生物碱分子中常有羧基或酚羟基存在，显酸碱两性反应。如槟榔次碱(arecaidine)[499-04-7](16)和药根碱(jatrorrhizine)[3621-38-3](17)(见10.3.6.)，既能和酸反应亦能和碱反应而生成盐。又如某些醇胺型生物碱，分子中具有α-羟胺结构(缩醛性质)，能异构化成醛型，并能异构化成季铵型，而呈强碱性，如小檗碱(berberine)[2086-83-1](18)(pK_a 11.53)。

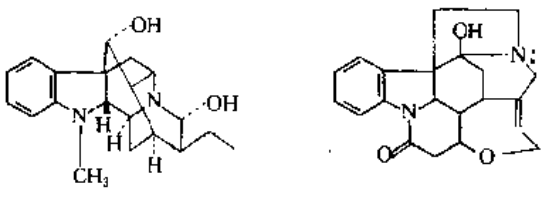


(16) (17)



(18)

阿马林 (ajmaline) [4360-12-7] (19) (见11.6.1.) (pK_a 8.15) 和伪士的宁 (pseudostrychnine) [465-62-3] (20) (见11.6.2.) (pK_a 5.6) 分子中虽均有α-羟胺结构，但由于N原子处在稠环的桥头，形成双键张力太大，不可能异构化成季铵化合物，羟基只起了吸电子诱导效应，使碱性反而下降。



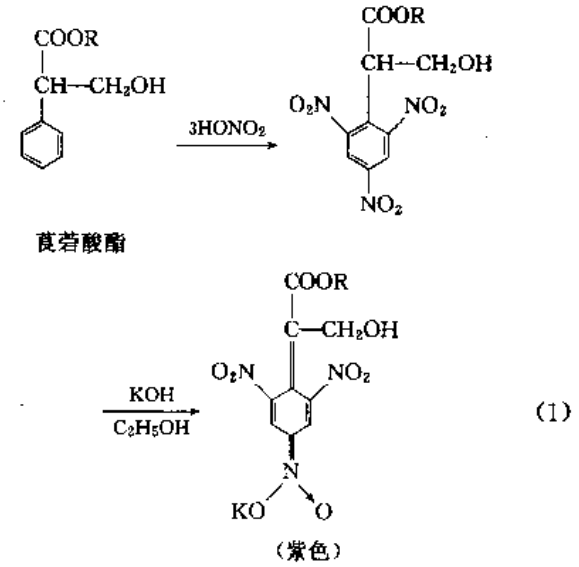
(19) (20)

上述例子说明，生物碱碱性强弱不但与杂环结构中N原子结合状态有关，也与N原子所处的化学环境有关，即是否有电性效应、立体效应以及其他取代基团与分子内氢键的影响，但更重要的是从分子整体性进行全面分析。

3.5. 沉淀反应和显色反应

大多数生物碱在酸性条件下能与某些沉淀试剂反应，生成酸不溶性复盐或络合物而沉淀。沉淀反应常用于生物碱预试、提取分离和结构鉴定中。生物碱沉淀试剂的种类很多，较常用的有：碘化铋钾试剂 (Dragendorff's reagent)、碘-碘化钾试剂 (Wagner reagent)、碘化汞钾试剂 (Mayer reagent)、硅钨酸试剂 (Bertrand reagent)、磷钼酸试剂 (Sonnen Schein reagent) 等。

生物碱还能与显色试剂反应产生不同的颜色，用于生物碱的检识。生物碱显色试剂也较多，常用的有曼得灵试剂 (Mandelin's reagent，为1%钒酸铵的浓硫酸溶液)、Macquis 试剂 (为含少量甲醛浓硫酸溶液) 等，均能与多种生物碱反应产生不同颜色。但在薄层色谱和纸色谱中，检识生物碱最常用的是改良碘化铋钾试剂。个别生物碱还因其结构中特殊组成，与不同试剂生成特有的显色反应。例如莨菪碱、东莨菪碱由于分子中具有莨菪酸组成，与发烟硝酸反应后，再与苛性碱醇溶液反应，显紫色反应，称为 Vitali 反应，反应机理如式 (1) 所示。



(1)

而樟柳碱结构中无莨菪酸组成，则不显 Vitali 反应，可藉以区别。

4. 生物碱的提取与分离

4.1. 总生物碱的提取

提取生物碱，除个别情况下遇到挥发性生物碱可采用水蒸汽蒸馏法（如麻黄生物碱），具能升华性能的生物碱可采用升华法(如咖啡因)外，一般都采用溶剂法提取。

根据溶剂性质，分为以下 3 类。

4.1.1. 酸水提取法

一般用 0.1%～1%盐酸、硫酸或醋酸等提取，使生物碱转为盐类而溶出，酸水法一般采用渗滤法或冷浸方法，很少需要加热。为了避免大量提取液的浓缩以及除去鞣质、皂甙、水溶性色素等杂质，往往结合下述方法，作进一步处理。

(1) 离子交换树脂法[9] 将酸水提取液通过阳离子交换树脂，生物碱离子能与树脂中氢离子交换，一些不能离子化的杂质随溶液流出。然后用碱液或氨液处理树脂，溶剂洗脱，就可得到游离的总生物碱。若直接用酸液洗脱，则得到总生物碱盐类。用以交换生物碱的离子交换树脂多为低交联度磺酸型聚苯乙烯树脂，一般交联度以1%～4%为宜。

(2) 沉淀法

a. 利用游离生物碱难溶于水而产生沉淀 例如于蝙蝠葛根茎的酸水提取液中加碳酸钠碱化，水不溶或难溶性生物碱即沉淀析出，可与水溶性生物碱及杂质分离。

b. 利用生成难溶于水的生物碱盐而沉淀 如于三颗针的1%硫酸水提取液中加浓盐酸，盐酸黄连素即沉淀析出。

c. 利用盐析而沉淀 工业上由黄藤中提取掌叶防己碱(palmatine)[3486-67-7](**154**)(见 10.3.6.)就是应用盐析法。于黄藤的1%硫酸水提取液中加碱碱化至 pH 值 9，再加氯化钠达饱和状态，放置，析出粗制掌叶防己碱[10]。

d. 利用生成雷氏复盐而沉淀 季铵类生物碱极易溶于水，常利用雷氏铵盐($NH_4^+[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$)为沉淀试剂，在弱酸性水溶液中与生物碱结合，生成雷氏复盐，难溶于水而沉淀析出。滤取沉淀，用少量水洗涤后，抽干，溶于丙酮，滤除不溶物，滴加 Ag_2SO_4 饱和水溶液于滤液中，生成雷氏银盐沉淀。滤除沉淀，滤液中加适量 $BaCl_2$ 溶液，析出硫酸钡沉淀。生物碱(B)则转为盐酸盐，过滤，回收滤液中丙酮，即得生物碱盐酸盐($2B^+Cl^-$)(B^+ 代表季铵生物碱阳离子)，反应过程如式(2)所示。

$$\begin{aligned}&2B^+[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^- + Ag_2SO_4 \longrightarrow \\ &\quad \text{雷氏生物碱复盐} \\ &(B^+)_2SO_4^{2-} + 2Ag[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]\downarrow \\ &\quad \downarrow BaCl_2 \\ &2B^+Cl^- + BaSO_4\downarrow \qquad (2)\end{aligned}$$

生物碱氯化物

或将雷氏生物碱复盐的丙酮溶液通过氯型阴离子交换树脂，也能得到生物碱氯化物。

由粉防己中提取轮环藤酚碱 (cyclanoline) [18556-27-9] (**153**) (见 10.3.6.) 就是一例[11]。

4.1.2. 醇类溶剂提取法

游离生物碱和其盐都可以溶解在乙醇或甲醇中。大量生产多川乙醇或稀乙醇。也可用酸性醇代替醇作溶剂。可加热回流提取，或按渗滤法室温提取，回收醇后得到浸膏，再加适量酸水或水，使生物碱成盐能溶于水，过滤除去树脂类杂质，水液碱化，再以氯仿提出总生物碱。但大部分水溶性生物碱仍留于水液中，需用正丁醇、异戊醇等溶剂进行提取。

甲醇的提取效果与乙醇类似，但毒性比乙醇强，大量生产不宜应用。

4.1.3. 有机溶剂提取法

一般将原料加碱水(石灰乳、10%氨水或碳酸钠水溶液)湿润，使生物碱成游离状态，再用氯仿、二氯乙烷、苯等有机溶剂按浸渍法或回流提取法提出总生物碱。如若提取弱碱性生物碱，原料可不必事先加碱处理，只需用少量水使原料湿润就可用有机溶剂提取。此法所得总生物碱纯度较高。

由上述提取法所得总生物碱，若纯度不高，可利用生物碱溶于有机溶剂而不溶于水、其盐类不溶于有机溶剂而可溶于水的性质，进行液-液萃取，达到纯化目的。

4.2. 生物碱的分离

总生物碱的分离，是利用生物碱的理化性质差别而进行的，一般有如下几种方法。

4.2.1. 利用生物碱及其盐溶解度差异进行分离

(1) 氧化苦参碱 (**69**) 的亲水性比苦参中其他生物碱都强，在乙醚中溶解度很小，当将苦参总生物碱溶于少量氯仿中，加入约 10 倍量的乙醚，氧化苦参碱能沉淀析出，与其他苦参生物碱分离。

(2) 唐古特山莨菪的总生物碱溶于酸性水溶液，用氨水碱化至 pH 值 9，依次用 CCl_4 和 $CHCl_3$ 萃取，*l*-莨菪碱 (**31**) 和红古豆碱 (cuscohygrine) [454-14-8] (**24**) (见 7.2.) 溶于 CCl_4 中，山莨菪碱 (anisodainine) [55869-99-3] (**33**) 和樟柳碱 (anisodine) [52642-92-1] (**34**) 溶于 $CHCl_3$ 中而达到分离。

(3) 也常利用生物碱盐的溶解度不同来进行分离。如草酸麻黄碱在水中溶解度比草酸伪麻黄碱小，能先行结晶析出，草酸伪麻黄碱则留在母液中，通过过滤即可相互分离。

(4) 由催吐萝芙木弱碱性总生物碱中分离利血平 (reserpine) [50-55-5] (**320**) (见 11.6.1.)，可利用利血平的硫氰酸盐难溶于甲醇和容易结晶的性质而分出。

4.2.2. 利用生物碱碱性强弱不同进行分离

(1) 莨菪碱和东莨菪碱的分离、山莨菪碱和樟柳碱

的分离，都是于混合生物碱盐类的水溶液中先加弱碱碱化，使碱性弱的生物碱游离，碱性较强的生物碱仍为盐的结合状态，前者易溶于有机溶剂，后者易溶于水，分离比较方便。

(2) 自催吐萝芙木根中分离生物碱[12]，也是利用其中生物碱碱性强弱不同而进行的。首先将总生物碱溶于1mol/L HCl，用$CHCl_3$萃取，可得到弱碱性生物碱，如利血平 (**320**) 利血胺 (rescinnemine) [24815-24-5] (**321**) 等。酸液加氨水中和至pH值8，再用$CHCl_3$萃取，此时中等碱性的生物碱如阿马林 (**19**) 等可被$CHCl_3$提出。水层再加氨水中和至pH值9，再用$CHCl_3$萃取，方能得到强碱性生物碱。

(3) 也可将总生物碱溶于有机溶剂，以不同pH值(由高至低)的稀酸液顺次提取，称为pH值梯度萃取，可使生物碱依碱性不同由强至弱依次被萃取出来而分离。不过在不同pH值情况下提出的生物碱可能仍是混合物，可以再结合其他分离方法如重结晶法、色谱法等作进一步分离。

4.2.3. 利用生物碱分子中某种基团不同，用化学反应进行分离

(1) 苦参碱 (**68**) 分子中有酰胺键，于氢氧化钾的醇溶液中加热，能因皂化反应而生成苦参碱酸钾，增大了水溶性，易和不能皂化的其他生物碱分离。

(2) 吗啡 (**160**) 是鸦片中含酚羟基的主要生物碱，可溶于NaOH水溶液生成钠盐，此时于NaOH水溶液中用$CHCl_3$萃取，即可萃取出没有酚羟基的生物碱，吗啡则留溶于水溶液中。

4.2.4. 利用色谱法进行分离

(1) 氧化铝吸附色谱和硅胶分配色谱法常用于生物碱的分离。例如长春碱 (vinblastine) [865-21-4] (**356**) 和长春新碱 (vincristine) [57-22-7] (**357**) (见11.7.) 的分离、三尖杉酯碱 (harringtonine) [26833-85-2] (**256**) 和高三尖杉酯碱 (homoharringtonine) [26833-87-4] (**258**) (见10.4.5.) 的分离[13]，就是它们的具体例子。

(2) 离子交换层析法也可用于生物碱的分离。例如麻黄碱与伪麻黄碱，当交换在阳离子交换树脂上，用盐酸冲洗，麻黄碱碱性较弱，先被洗出，伪麻黄碱后被洗出，达到分离目的[14]。

(3) 凝胶色谱法一般是使生物碱按分子量大小得到分离。例如，用sephadex LH_{20}分离长叶长春花总生物碱，用氯仿-甲醇 (3∶7) 为洗脱剂，二聚吲哚类生物碱分子量大先被洗出，单吲哚类生物碱则随后洗出。但麦角生物碱(含6种生物碱)在sephadex LH_{-20}的色谱分离中，用96%乙醇为溶剂和洗脱剂，麦角新碱 (ergonovine) [60-79-7] (**305**) (分子量325) 首先被洗出，然后是麦角克碱 (ergocristine) [511-08-0] (**308**) (见11.5.1.) (分子量609)、麦角异胺 (ergotaminine) (分子量581) [是麦角胺 (**307**) 的C_8位异构体]、狼尾草麦角碱 (penniclavine) [519-13-1] (**314**) (分子量270)、野麦角碱 (elymoclavine) [548-42-5] (**313**) (分子量254) 和田麦角碱 (agroclavine) [548-42-5] (**312**) (分子量238) (见11.5.2.) 依分子量大小先后被洗出[15]。这可能是由于麦角新碱分子中仅有一个芳香苯环，凝胶对它的吸附性能弱，麦角克碱与麦角异胺分子中均含有两个苯环，被吸附性较强，因此麦角新碱首先被洗出。如果改用丙酮或二甲基甲酰胺作溶剂，凝胶失去吸附性能，6种生物碱完全依分子筛大小规律先后被洗出。

(4) 高压液相色谱法的应用，使生物碱的分离达到了快速、准确、微量、高效的水平。例如吐根碱 (emetine) [483-18-1] (**278**) 和吐根酚碱 (cephaeline) [483-17-0] (**279**) (见10.6.)，在氰乙基聚硅氧烷的高压液相色谱柱上，用正庚烷为移动相，能得到较好分离。

(5) 气相色谱适于微量液体或遇热不分解的生物碱分离。例如麻黄碱、伪麻黄碱、去甲麻黄碱和甲基麻黄碱，结构较为相似，不易达到满意的分离。但若将其与丙酮加热回流 (硅胶为脱水剂)，生成相应的衍生物，再进行气相色谱，就能达到满意的分离[16]。

生物碱分离方法较多，但如果生物碱的成分复杂，较难在一次层析中将其成分一一分离，往往需要反复层析或用多种色谱法交替配合使用。

5. 生物碱的结构鉴定

生物碱类分子结构多数较为复杂，以往鉴定结构都采用化学降解、功能基分析、全合成等化学方法。自60年代以来，由于波谱分析方法不断发展，测定结构已以波谱分析为主要手段，结合一些必要的化学方法。常用的波谱方法有紫外光谱、红外光谱、质谱和核磁共振谱等，这些方法各有其特点，相互配合方能更准确、有效地阐明结构。

5.1. 紫外光谱和红外光谱

5.1.1. 紫外光谱[17]

紫外光谱(ultraviolet spectrum，UV)可用来反映生物碱分子中所含共轭系统的情况。例如毒藜碱(anabasine)[494-52-0](**50**)的紫外光谱吸收峰为261nm(lgε 3.52)，与吡啶吸收峰相似，说明分子中取代基与吡啶母核不存在共轭效应，若有共轭，紫外吸收应发生变化。生物碱结构中因含有芳香核而具有特征性紫外吸收时，可用紫外光谱来判断生物碱的基本结构类型。如吲哚生物碱有223、270、280和289nm紫外最大吸收。环肽类生物碱(见16.3.)也有特征性紫外吸收[18]。十三元环肽有

268、210nm 最大吸收，与 2,5 二烃氧基苯乙烯胺类似。十五元环肽又给出 273nm 吸收，类似 *N*-取代苯乙烯胺衍生物的最大吸收。十四元环肽虽也有双键和苯环相连，但紫外光谱没有最大吸收，而只显出一个末端吸收或肩峰，这是由于环的张力使苯环与乙烯胺结构不能很好地共轭，从而表现出各自分别的吸收，单晶 X 射线衍射分析证实了这种情况[19]。阿朴菲类生物碱由于 D 环取代基位置不同，紫外有显著差异，当 D 环 C-10、C-11 位有取代，有 270～280nm(lgε 约 4.3)、310～320nm(lgε 约 3.3)吸收，Δlgε 约 1.0；C-11 位无取代，有 280～(lgε 约 4.23)、303～310nm(lgε 约 4.2)，Δlgε 相差极微；C-11 位有取代，268～272nm(lgε 约 4.2)、303～320nm(lgε 约 3.8)，Δlgε 0.4，可利用这种差异判断取代基位置。厚果唐松草碱(thalicarpine)[5373-42-2](**228**)(见 10.3.16.)最初确定的结构是错误的，认为分子中苄异喹啉和阿朴菲结构部分是通过 C-2′和 C-11 位以醚键相连[20]，但其紫外光谱在 282nm(lgε 4.23)、302nm(lgε 4.22)有吸收，其 Δlgε 0.01 相差极微，说明 C-11 位应无取代，经进一步研究，证明 C-2′是与 C-9 以醚键相连，因而纠正了结构[21]。

5.1.2. 红外光谱

红外光谱 (infrared spectrum，IR)[22]除用于与已知生物碱作对照鉴定外，主要是利用各基团的特征吸收所出现的波数(波长)、强度和波形来判断分子中基团的性质。例如原小檗碱类生物碱，在红外光谱中可观察到 3450～3420 cm^{-1}强而宽的峰带，往往是分子结晶水或乙醇的缔合羟基伸缩振动；1610～1580 和 1500～1480 cm^{-1}强吸收带为 C═N，C═C (芳环) 伸缩振动；1390～1365 cm^{-1}强吸收带为 C—H 平面变形振动；1275～1230 和 1045～1035 cm^{-1}有很强吸收，为芳香或脂肪 C—O 伸缩振动。次甲二氧基的特征吸收在 940～928 cm^{-1}；判定甲氧基的吸收峰为 2840 cm^{-1}。880～860 cm^{-1}和 838～820 cm^{-1}弱到中等强度吸收带为 1,2,4,5 四取代芳环 (A 环) 或 1,2,3,4 四取代芳环 (D 环) C H 的面外变形振动[23]。

5.2. 质　谱[24]

质谱 (mass spectrometry，MS) 不仅可以测定分子量，鉴定某些功能基或取代基的存在，还因各类生物碱的结构特点表现不同的裂解方式，由产生的碎片离子质量对其结构进行推断。

(1) 四氢原小檗碱类型的生物碱主要从 C 环发生逆 Diels-Alder 裂解 (RDA 裂解)，以四氢掌叶防己碱 (tetrahydropalmatine) [10097-84-4] (**152**) 的裂解过程表示如图 2 所示。

(2) 三尖杉酯碱类裂解是以氮原子诱发的 α-裂解，可使 C-3 的 OR 消除，所得碎片离子 (a) 是基峰或强峰，因而可用来判断 C-3 侧链酰基大小。三尖杉碱 (cephalotaxine) [24316-19-6] (**255**) (见 10.4.5.) 还因氮原子诱发的α-裂解导致的 B、C 环开裂重排而产生 (b)、(c)、……等特征离子，这些离子的产生如图 3 所示[25]。

(3) 阿朴菲类型生物碱的质谱中多出现 M－1 的离子峰，利用其分子离子峰和 M－1 峰的丰度可以区别 D 环含氧基团的取代位置[26]，如图 4 所示。

(4) 在环己肽类生物碱研究中，可根据肽键由 C→N 末端顺次裂解的规律，不但可了解末端氨基酸性质，并可清楚地观察到相继失去各氨基酸碎片离子峰，而解释氨基酸排列顺序[27]。

5.3. 核磁共振[28]

5.3.1. 氢核磁共振

氢核磁共振 (^{1}H-nuclear magnetic resonance，^{1}H-NMR) 谱中化学位移 (δ)、偶合常数 (J) 和峰面积 (积分曲线高度)，对于生物碱分子中氢的类型、数目以及所处的化学环境的判断有重要的意义，如下所示。

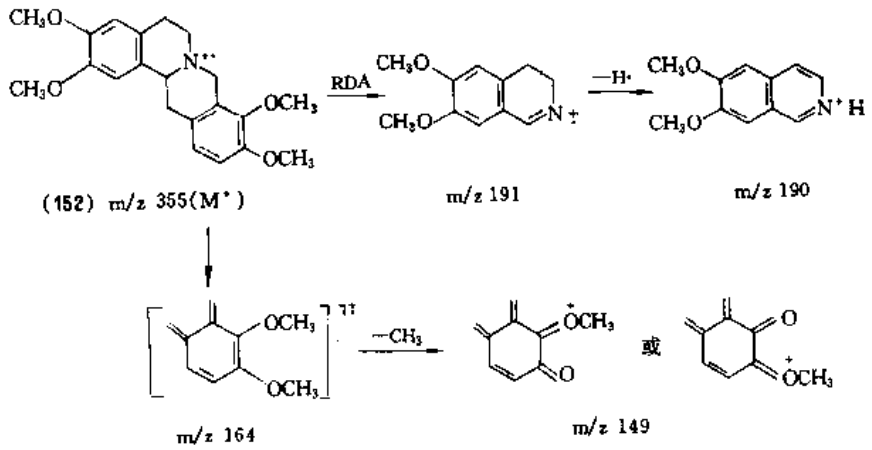


图 2　四氢掌叶防己碱的质谱裂解途径

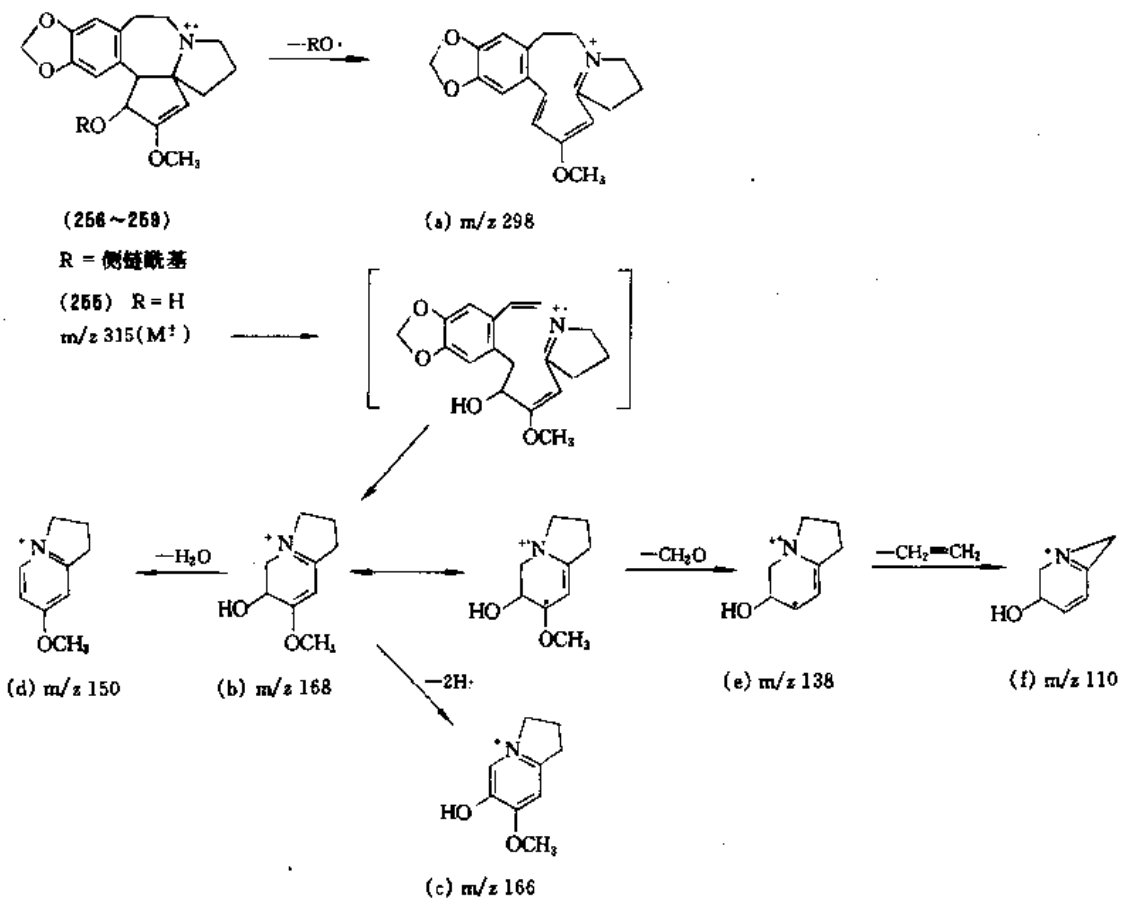


图3 三尖杉碱的质谱裂解途径

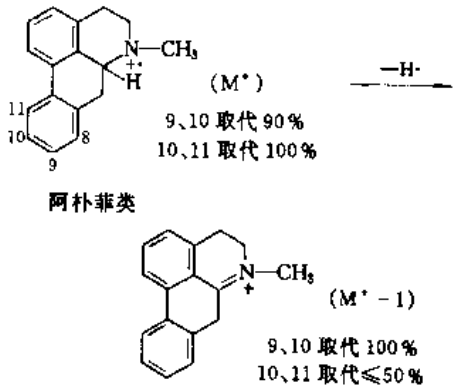


图4 阿朴菲类生物碱质谱裂解途径

(1) 呋喃喹啉和吡喃喹啉类的区别，前者呋喃环上 α-H δ 7.5～7.6×10^{-6}，β-H 为 δ 6.9～7.0，J=2.0～3.0Hz；后者吡喃环上 β-H 为 δ 5.5 左右，γ-H 为 δ 6.7 左右，J=10Hz。

(2) 吖啶酮类由于 9-羰基影响，H-1 和 H-8 一般在 δ 8.0 以上的低场。1-OCH_3 和 8-OCH_3 在 δ 4.0 左右较低场。1-OH 和 8-OH 和羰基成分子内氢键，质子峰出现在 δ 14.6 左右特别低场[29]。其他芳氢在 δ 6.9～7.8（少数情况高于 δ 8.2 和低于 δ 6.4）。芳环上如有—OCH_3 取代，则芳氢在 δ 6.2±0.3，—OCH_3 一般在 δ 3.80～3.95。N-CH_3 通常在 δ 3.5～3.7，有时可达 δ 3.45 和 δ 3.9，信号比—OCH_3 宽而可区别，当溶媒由 $CDCl_3$ 变为 CF_3COOH 时，会移向更低场。

(3) 氢谱对阿朴菲类分子中取代基的定位也有较大的意义。当 C-1 位有羟基或甲氧基取代，H-11 δ 7.80～8.21。C-1、C-2 有次甲二氧基取代，H-11 δ 7.47～7.86，次甲基中两个氢之间的 J 为 2～12Hz。次甲二氧基在 C-2、C-3 位时，J 为 2～4Hz，取代在 9、10 位的次甲二氧基无裂分，以单峰出现，取代在 10、11 位 $J\approx$8Hz。C-1 位—OCH_3 δ 3.4～3.7，处于较高场，C-2、C-9、C-10 位—OCH_3 δ 3.8～3.9，C-11 位—OCH_3 δ 3.6～3.8。

(4) 紫杉烷类二萜生物碱结构中有 4 个季碳甲基（16、17、18、19 位），其中 18-CH_3 与双键相连，δ 1.99～2.37，与 13β-H 偶合，呈现宽单峰或双峰，J=1.5Hz，容易辨认。如果 C-13 位有长链酰氧基取代，18-CH_3 向高场位移至 δ 1.74～1.91。19-CH_3（δ 0.71～1.03）由于 C-5、C-4 和 C-20 与氧形成 β-环氧丙烷(oxetane)以及 4α-AcO 的存在，可向低场位移至 δ 1.53～1.55，C-9 位羰基的去屏蔽作用使它向更低场位移至 δ 1.63～1.77。C-16、C-17 两个偕甲基信号分别为 δ 1.56～1.76 和 0.91～1.15，当 9 位有羰基时，16-CH_3 处于羰基的屏蔽区，向高场位移约 0.5×10^{-6}（δ 1.08～1.25）。当 10β-OAc 取代，10α-H

因受 C-9 羰基去屏蔽作用影响，在 δ 6.18～6.48 呈单峰出现，如果 10β-OH 取代，10α-H 移向高场，于 δ 5.16～5.39 呈单峰；3α-H 的双峰，是此类生物碱的特征峰，一般 δ 值为 2.69～3.49，由于分子中常有 2α-酰氧基取代，故只有 3α-H 和 2β-H 间的偶合而呈双峰，若受 9 位羰基去屏蔽影响，向低场位移至 δ 3.74～4.02；7α-H δ 在 4.14～4.40，当 7β-OH 乙酰化后，7α-H 向低场位移至 δ 5.00～5.60；5α-H 为 δ 4.89～5.02；C-20 位两个氢因受邻位 AcO—影响，分别在 δ 4.11～4.23 和 4.25～4.53 呈双峰，J=8～9Hz。结构中 AcO—一般在 δ 1.98～2.20 呈尖锐单峰，C-4 位 α-OAc 的质子则处于较低场 δ 2.24～2.51 呈单峰。归纳这些 ^{1}H 谱数据，对此类生物碱的结构鉴定是有意义的[30,31]。

5.3.2.　碳核磁共振[32]

碳核磁共振（^{13}C-nuclear magnetic resonance，^{13}C-NMR）对生物碱的结构鉴定显示了更多的优越性。

（1）士的宁（**9**）和马钱子碱（brucine）[357-57-3]（**327**）（见 11.6.2.）衍生物的 ^{13}C NMR 中，可观察到取代基对相连碳及邻近碳原子化学位移的影响[33]。如士的宁的 C-16 位引入 α-OH，由于羟基的引入，使 C-16 产生 α-取代效应，δ 值由 60.1×10^{-6} 移至 91.9×10^{-6}，向低场位移 31.8×10^{-6}；C-7 和 C-15 产生 β-取代效应，各向低场位移 4.7×10^{-6} 和 8.3×10^{-6}；C-17 为 γ-取代效应，向高场位移 3.2×10^{-6}。吲哚环的 C-2 和 C-3 位如各引入一个甲氧基，C-2 和 C-3 分别向低场位移 $(21.8\sim25.2)\times10^{-6}$ 和 $(20.5\sim23.5)\times10^{-6}$，邻位碳的化学位移向高场移动，C-1 位移 $(11.7\sim17.6)\times10^{-6}$，C-4 位移 $(14.8\sim16.8)\times10^{-6}$，对位碳影响不大。如 C-2 或 C-3 位只引入一个甲氧基，与 CH_3O—相连的碳向低场移动（22.9～32.8）$\times10^{-6}$，邻位碳向高场位移，间位碳则向低场位移。这些数据有益于对此类生物碱中取代情况的了解。

（2）阿替生（atisine）[466-43-3]（**399**）和维特钦（veatchine）[76-53-9]（**401**）（见 14.3.1.）由于 C/D 环稠合位置的不同，虽分别属于 C_{20} 二萜生物碱中不同结构类型，但在它们结构中均至少含有 3 个季碳原子（C-4，C-8，C-10）。利用季碳化学位移的差别，区分此两种类型的生物碱，如在阿替生型生物碱中化学位移值 C-4（33～35），C-8（37～42），C-10（36～48）$\times10^{-6}$；维特钦型中 C-4 δ 值为（33～36）$\times10^{-6}$，C-8（45～53）$\times10^{-6}$，C-10（46～49）$\times10^{-6}$，其中以 C-8 和 C-10 的 δ 值差别较大。另外由于此两类生物碱结构中环系的不同，在碳谱中 C-15、C-16 和 C-17 的 δ 值有明显的差别，在阿替生型生物碱中 C-15 为（72～77）$\times10^{-6}$（15β-OH 或 OAc 取代），C-16（151～158）$\times10^{-6}$，C-17 为（108～117）$\times10^{-6}$，在维特钦型生物碱中 C-15 为（81～84）$\times10^{-6}$（15α-OH 取代），C-16 为（158～161）$\times10^{-6}$，C-17 为（105～108）$\times10^{-6}$，也可用于骨架的区别[34]。

5.3.3.　二维核磁共振[35]

二维核磁共振（2D-NMR）是新发展的一项新技术，在生物碱结构（尤其是大分子生物碱）研究中已显示出巨大威力。某些生物碱由于结构复杂，在一维核磁谱中信号过于复杂，难以辨认，往往需要采用二维核磁技术方能解决问题。二维核磁包括同核、异核相关谱，J 分解谱等，各具有其特点，对解决结构能从不同角度发挥作用[36]。例如胆木碱己（nauclefiline）[102358-19-0]（**355**）（见 11.6.8.）在一维氢谱中，在 δ 2～3 和 δ 4～5 间信号难以辨认，而采用二维 ^{1}H-^{1}H 相关谱，能不受干扰地观察到几乎所有质子-质子偶合，不论邻位的或远程的。从而对结构中氢进行了归属，为结构的确定提供了可靠依据[37]。

6.　生物碱的分类方法

生物碱的分类主要有以下几种方法。

（1）按植物来源分类　如石蒜生物碱、三尖杉生物碱等。

（2）按生物碱的结构母核　即化学分类，如阿朴菲生物碱、吲哚生物碱等。

（3）按生源结合化学分类　如来源于鸟氨酸（ornithine）的托品烷生物碱。

生物碱种类繁多，几种分类方法各有利弊，似以第 3 种方法最能反映生物碱的生源和化学本质及其相互关系。但在此种分类方法中，又根据生源，来源于氨基酸的、N 原子在环结构内的（即杂环）称为真生物碱（true alkaloids），N 原子不在环内、由简单氨类衍生的称为原生物碱（protoalkaloids）；若不是来源于氨基酸，即无氨基酸参与生物合成，则称为伪生物碱（pseudo-alkaloids），此类生物碱主要有甾和萜类（steroids and terpenoids）生物碱以及嘌呤类生物碱（purine alkaloids）两个重要系列。

7.　来源于鸟氨酸的生物碱

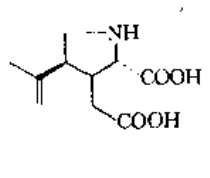
7.1.　吡咯啶衍生物

此类衍生物逐一列举如下。

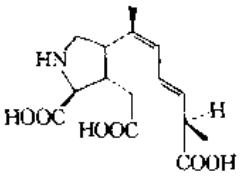
（1）海人草酸　海人草酸（卡英酸，kainic acid）[487-79-6]（**21**），$C_{10}H_{15}NO_4$，分子量 213.23。熔点 251℃（分解），$[\alpha]_D^{24}$ −14.8°（H_2O）。存在于海人草（*Digenea simplex*）和鹤鸪菜（*Caloglossa leprieurii*）中，是驱除蛔虫的有效成分[38]。

（2）软骨藻酸　软骨藻酸（domoic acid）[14277-97-5]（**22**），$C_{15}H_{21}NO_6$，分子量 311.33。熔点 217℃，$[\alpha]_D^{19}$ −109.6°（H_2O）。系红海藻（*Chondria armata*）中的驱虫有效成分[39]。

（3）水苏碱　水苏碱（stachydrine）[471-87-4]

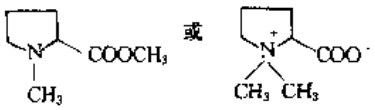


(21)



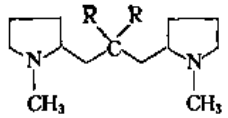
(22)

(**23**)，$C_7H_{13}NO_2$，分子量 143.18。熔点 235℃，$[\alpha]_D$ −26.5°。由水苏(*Stachys tuberifera*)、益母草(*Leonurus sibiricus L.*)中分得[40]。具有祛痰、镇咳及松弛支气管平滑肌的作用，并能减慢蛙心的收缩频率。



(23)

(4) 红古豆碱　红古豆碱 (cuscohygrine) [454-14-8] (**24**)，$C_{13}H_{24}N_2O$，分子量 224.34。系无旋光性的油状液体，存在于莨菪、颠茄、山莨菪等茄科植物中。由山莨菪为原料提取莨菪碱等生物碱时，红古豆碱作为副产物而分离得到。本身无药用价值，但将其还原成红古豆醇，再与乙酰苦杏仁酰氯反应，制成红古豆乙酰苦杏仁酸酯 (cuscohygrine acetyl mandelyl ester) (**25**) (简称701)[41]，有类似阿托品类药物的散瞳、抑制腺体分泌、舒张平滑肌等作用。临床上用于胃溃疡及各种胃肠道疾病所致痉挛性疼痛。

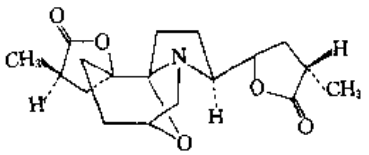


(**24**) R, R′ = O

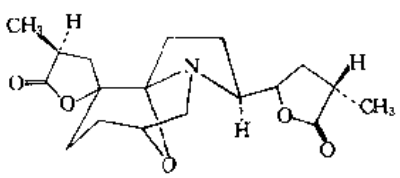
(**25**) R = H

R′ = AcO—CH(C$_6$H$_5$)—COO

(5) 滇百部碱和异滇百部碱　滇百部碱 (stemotinine) [85644-15-1] (**26**)，$C_{18}H_{25}NO_5$，分子量 335.17。熔点 207～208℃，$[\alpha]_D$ +91.7° (MeOH)。异滇百部碱 (isostemotinine) [85644-16-2] (**27**)，$C_{18}H_{25}NO_5$，分子量 335.17。熔点 245～246℃，$[\alpha]_D$ +47.5° (MeOH)。是由大叶百部 (*Stemona tuberosa* Lour.) 中分出的两个新生物碱，结构中吡咯环与一个氮杂奠 (aza-azulene) 环稠合，并有两个 α-甲基-γ-内酯环，结构由质谱、^{1}H NMR 和二维谱等技术确定[42]。



(26)



(27)

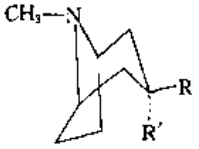
7.2. 托品烷衍生物

托品烷 (tropine) [529-17-9] (**28**) 是由吡咯啶和哌啶并合而成的杂环，根据 C-3 羟基的构型，又分为托品醇 (莨菪醇，tropine) [120-29-6] (**29**) 和伪托品醇 (伪莨菪醇，pseado tropine) [135-97-7] (**30**)。由托品醇衍生的生物碱，重要的有莨菪碱、山莨菪碱、东莨菪碱、樟柳碱，来源于茄科植物颠茄、莨菪等。由伪托品醇衍生的生物碱，如可卡因来源于古柯科植物古柯中，丁公藤碱 I 则是去甲托品烷的衍生物，来源于旋花科植物丁公藤中。

(1) *l*-莨菪碱　*l*-莨菪碱 (*l*-hyoscyamine) [101-31-5] (**31**)，$C_{17}H_{23}NO_3$，分子量 289.36。熔点 108.5℃，$[\alpha]_D^{20}$ −21° (EtOH)。针状结晶，是由托品醇和左旋莨菪酸结合的酯。在提取过程中，当接触碱液或受热时，容易消旋化，转变为托品醇的消旋莨菪酸酯 (*dl*-tropyl tropate)，即阿托品 (atropine) [51-55-8] (**32**)。因此在提取过程中就将其转变为阿托品硫酸盐供临床应用。硫酸阿托品为无色结晶或白色结晶性粉末，含 1mol 结晶水，$(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$，分子量 694.82。熔点 190～194℃。

(2) 东莨菪碱　东莨菪碱 (scopolamine) [51-34-3] (**10**)，$C_{17}H_{21}NO_4$，分子量 303.36。系东莨菪醇的左旋莨菪酸酯 (*l*-scopyl tropate)，粘稠状液体，$[\alpha]_D^{20}$ −28°；形成水合物为结晶体，熔点 59℃。氢溴酸东莨菪碱 $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr \cdot 3H_2O$，分子量 438.32。熔点 195℃ (无水物)，$[\alpha]_D^{25}$ −24°～−26° (H_2O)。

(3) 山莨菪碱　山莨菪碱 (anisodamine) (**33**)，$C_{17}H_{23}NO_4$，分子量 305.36。系 6β-羟基托品醇和左旋莨菪酸结合的酯 (6β-hydroxytropyl-*l*-tropate)，又称 654，合成品称 654-2[43]。654 为无色针状结晶，自苯中结晶，含 1mol 结晶苯，熔点 62～64℃。其氢溴酸盐为白色针状结晶，熔点162～165℃，$[\alpha]_D^{18}$ −10.4° (H_2O)。山莨菪碱的全合成[44]依式 (3) 进行。山莨菪碱分子中有 2 个手性

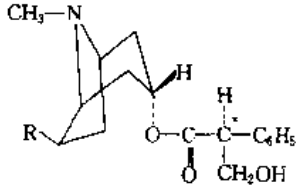


R　R′

(**28**) H　H

(**29**) OH　H

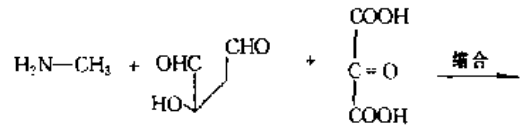
(**30**) H　OH



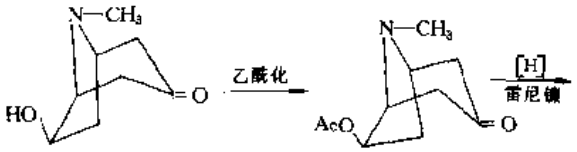
(**31**) R = H　*l*-型

(**32**) R = H　*dl*-型

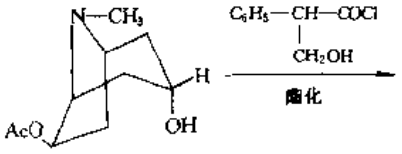
(**33**) R = OH



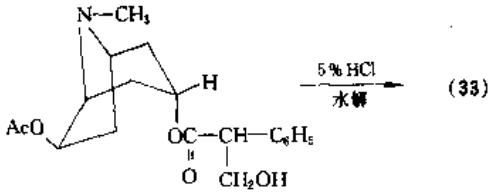
2 羟丁二醛　　丙酮二羧酸



6β-羟基托品酮



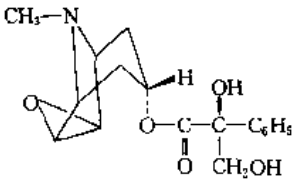
(3)



(33)

中心，有 4 个光学异构体，故合成品中有一对外消旋体（6*S*，2′*S* 和 6*R*，2′*R*）和一对内消旋体（6*S*，2′*R* 和 6*R*，2′*S*）。

（4）樟柳碱　樟柳碱（anisodine）［52642-92-1］(**34**)，$C_{17}H_{21}NO_5$，分子量 319.36。东莨菪醇 α-羟基莨菪酸酯（scopyl *l*-α-hydroxytropate），其氢溴酸盐为无色结晶，熔点 197～200℃（无水乙醇），$[\alpha]_D^{15}$ −12.26°（EtOH）。是中国学者由唐古特山莨菪中分离出一种新生物碱，其结构用化学方法和波谱分析推出[45]，并经全合成予以确证[46]。



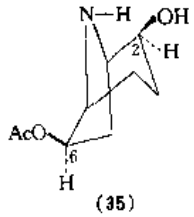
(34)

在中国生产阿托品、山莨菪碱和樟柳碱的植物资源丰富，但主要以中国特产茄科植物唐古特山莨菪（*Anisodus tangutica*）为原料，用乙醇先提出总生物碱，再利用莨菪碱脂溶性强，能溶于 CCl_4，而与山莨菪碱和樟柳碱分离。樟柳碱碱性比山莨菪碱弱，因此可利用碱性强弱使二者分离。东莨菪碱的提取，常以洋金花［白花曼陀罗（*Datura metel* L.）或毛曼陀罗（*D. innoxia*）的花］为原料，采用离子交换方法分离[47]。

阿托品为抗胆碱药，用于解痉、镇痛以及解磷中毒和散大瞳孔等。东莨菪碱常用作防晕药和狂躁性精神病作镇静药，为中药麻醉药麻沸汤中的麻醉有效成分。山莨菪碱有扩张微小动脉、改善微循环的作用，用于感染中毒性休克、眩晕病及血管性疾病（脑血栓、脑血管痉挛等）。樟柳碱用于抗震颤、解痉、平喘、抑制唾液分泌、散瞳等，作用强度较阿托品为弱，其毒性较小。

（5）可卡因　可卡因（古柯碱，cocaine）［50-36-2］(**1**)，$C_{17}H_{21}NO_4$，分子量 303.35。苯甲酰爱康宁甲酯（benzoyl methyl ecgonine），是伪托品醇的衍生物，单斜片状结晶，熔点 98℃（90℃以上升华）。$[\alpha]_D^{18}$ −35°（50% EtOH）。来源于古柯科植物古柯（*Erythroxylum coca* Lam.）的叶。药用其盐酸盐，能阻断神经冲动的传导，为局部麻醉药，主要用于表面麻醉。

（6）丁公藤碱Ⅰ　丁公藤碱Ⅰ（erycibe alkaloid Ⅰ，包公藤甲素，baogongteng A）(**35**)，$C_9H_{15}NO_3$，分子量 185.11。2β-羟基-6β-乙酰氧基去甲托品烷（2β-hydroxy-6β-acetoxynortropane），系由旋花科植物丁公藤（*Erycibe obtusifolia* Benth.）提取出的新生物碱[48]，是去甲托品烷的衍生物。为无色粘状物，$[\alpha]_D^{20}$ −5.56°（$CHCl_3$），呈弱碱性，性极不稳定，其苯甲酸盐性稳定。熔点 160～161℃。结构通过化学反应（水解、*N*-甲基化、乙酰化等）和波谱（NMR，MS）分析以及对 *N*-甲基化、乙酰化衍生物的氢谱双照射去偶试验而测定[49]。



(35)

丁公藤碱Ⅱ是拟胆碱药，其苯甲酸盐溶液（0.025%）缩瞳作用比毛果芸香碱强 100 倍。临床用来治疗青光眼，无不良反应。左旋体活性比外消旋体强一倍。其结构骨架与阿托品类生物碱相似，作用却相反，引起人们的关注。已报道了不同的合成方法[50]，为了提高活性，合成了类似物，对其构效关系进行了探讨[51]。

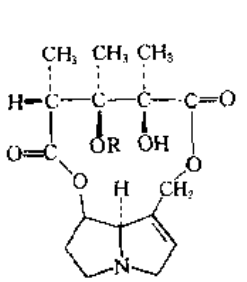
7.3.　吡咯里西丁衍生物

吡咯里西丁（pyrrolizidine）是由 3 价氮原子形成稠合的两个吡咯啶环，又称双稠吡咯啶。此类生物碱主要分布于菊科千里光属、豆科野百合属、紫草科天芥菜属等多种植物中[52]。

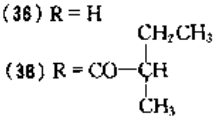
（1）野百合碱　野百合碱（monocrotaline）［315-22-0］(**36**)，$C_{16}H_{23}NO_6$，分子量 325.35。由向下千里光次碱（retronecine）［480-85-3］(**37**)和野百合酸（monocrotic acid）(**37a**) 组成，是一个环状双酯类化合物[53]。系白色棱晶，熔点 196～198℃（分解），$[\alpha]_D^{16}$ −56.4°（$CHCl_3$）。

得自野百合属植物农吉利(*Crotalaria sessiliflora* L.)中。对小鼠肉瘤180、白血病615、互克癌256均有抑制作用，但因对肝脏毒性大，主要供局部应用，对皮肤鳞癌和基底细胞癌疗效较好。

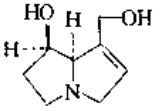
(2) 格雷姆碱 格雷姆碱 (grahamine) [24583-56-0] (**38**)，$C_{21}H_{31}NO_7$，分子量182.47。熔点163℃，$[\alpha]_D^{20}$ +100° (EtOH)。由野百合属植物 *Crotalaria grahamiana* 的种子中分出。



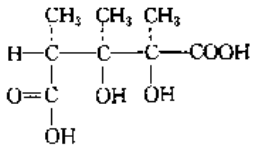
(38) R = H



(38) R = CO—CH(CH₂CH₃)CH₃

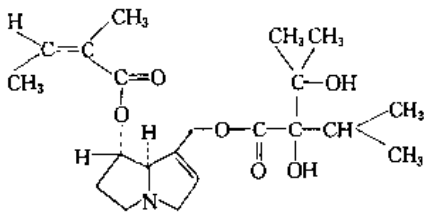


(37)



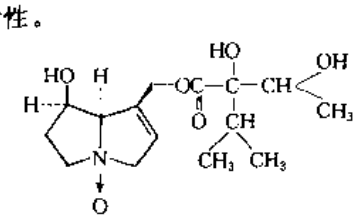
(37a)

(3) 毛果天芥菜碱 毛果天芥菜碱 (lasiocarpine) [303-34-4] (**39**)，$C_{21}H_{33}NO_7$，分子量411.48。是一个开链双酯类化合物，叶状结晶(石油醚)，熔点95℃，$[\alpha]_D^{25}$ −4° (EtOH)。得自天芥菜属植物 *Heliotropium lasiocarpum* 中。对大鼠肌注型互克癌、小鼠肝癌、大鼠肉瘤-45均有效。但亦有报道有致癌作用。



(39)

(4) 印度天芥菜碱 *N*-氧化物 印度天芥菜碱 *N*-氧化物 (indicine *N*-oxide) [41708-76-3] (**40**)，$C_{15}H_{25}NO_6$，分子量315.36。单酯类化合物，在甲醇中形成一甲醇合物，为易潮解的无色针状结晶，熔点130～131℃ (分解点165～166℃)，$[\alpha]_D^{20}$ +34.0° (EtOH)。得自紫草科植物印度天芥菜 (*Heliotropium indicum* L.) 的地上部分。也有抗癌活性。



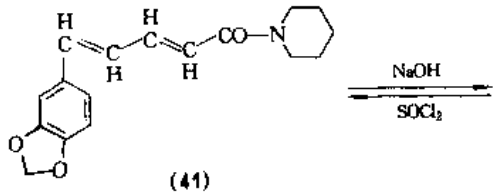
(40)

此类生物碱的^{13}C NMR规律[54]和质谱断键机理[55]曾进行了研究。

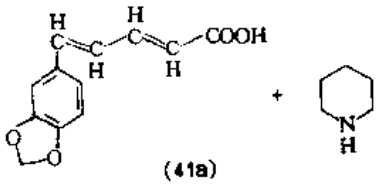
8. 来源于赖氨酸的生物碱

8.1. 哌啶衍生物

(1) 胡椒碱 胡椒碱 (piperine) [94-62-2] (**41**)，$C_{17}H_{19}NO_3$，分子量285.33。1-胡椒酰哌啶 (1-piperoyl piperidine) 或4-[3,4-次甲二氧基苯基]乙烯基丙烯酰哌啶 (4-[3,4-methylenedioxylphenyl] vinylacroyloyl-piperidine)，属酰胺衍生物。白色结晶，熔点130℃。胡椒碱经水解产生胡椒酸 (piperic acid) (**41a**) 和哌啶 (piperidine)，前者经五氯化磷或氢化亚砜处理，可转为胡椒酰氯，再与哌啶缩合，生成胡椒碱，是合成胡椒碱的主要反应，如式 (4) 所示。



(41)



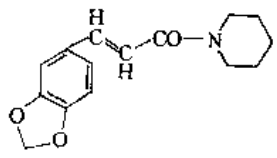
(41a)

(4)

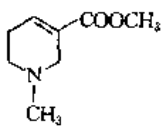
胡椒碱存在于胡椒(*Piper nigrum* L.)和毕拨(*Piper longum* L.)果实中，是中国民间治疗癫痫验方 (白胡椒和萝卜) 中主要抗惊厥成分[56]。

(2) 抗痫灵 抗痫灵 (antiepilepsirine) [23434-86-8] (**42**)，$C_{15}H_{17}NO_3$，分子量259.29。是人工合成产品，是在合成胡椒碱衍化物的基础上发现的，理化性质近似胡椒碱，为白色或淡黄色结晶粉末，味辛辣，熔点89～91℃。具有较强抗惊厥作用，为广谱抗癫痫药，对大发作疗效好，对混合癫痫也有效[57]。

(3) 槟榔碱 槟榔碱 (arecoline) [63-75-2] (**43**)，$C_8H_{13}NO_2$，分子量155.19。1,2,5,6-四氢-1-甲基烟酸甲酯(methyl 1,2,5,6-tetrahydro-1-methylnicotinate)。油状液体，沸点209℃。其盐酸盐($C_8H_{13}NO_2 \cdot HCl$)为针状结晶，熔点158℃，氢溴酸盐熔点170～171℃。是棕榈科植物槟榔(*Areca catechu* L.)种子中主要成分。具有驱除缘虫作用，并能收缩瞳孔，刺激唾液和汗液分泌，量大时



(42)



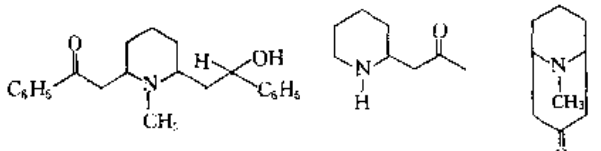
(43)

能使呼吸器管麻痹而死亡，毒性较大，作为兽用药物。

(4) 洛贝林　洛贝林（山梗菜碱，bobeline）[90-69-7]（**44**），$C_{22}H_{27}NO_2$，分子量 337.47。熔点 130～131℃，$[\alpha]_D^{15}$ −43°（EtOH），盐酸盐熔点 178～180℃，$[\alpha]_D^{20}$ −43°（H_2O）。由桔梗科植物山梗菜（大半边莲，*Lobelia sessilifolia* Lamb.）全草和北美山梗菜（*L. inflata*）中提得，亦可用化学合成法制取，为中枢兴奋药，用于治疗新生儿窒息、麻醉药中毒等引起的呼吸衰竭，作用短暂，无蓄积性。

(5) 石榴碱和伪石榴碱　石榴碱（pelletierine）[2858-66-4]（**45**），$C_8H_{15}NO$，分子量 141.22。α-（2-哌啶基）-2-丙酮 [α-(2-piperidinyl)-2-propanone]。为碱性液体，左旋性，沸点 86℃/1.33kPa（10mmHg），其硫酸盐熔点 135～138℃，$[\alpha]_D^{25}$ −29.5°（H_2O）。消旋体称为异石榴碱（isopelletierine），沸点 106℃/2.80kPa（21mmHg），盐酸盐熔点 164℃。

伪石榴碱（pseudopelletierine）[552-70-5]（**46**），$C_9H_{15}NO$，分子量 153.22。熔点 48℃，沸点 246℃。均为石榴科石榴（*punica granatum* L.）根皮和茎皮中主要成分。临床上多应用其总生物碱，制成鞣酸盐，作为除肠虫药，能麻痹绦虫，使其不能附着于肠壁而被排出。



(44)

(45)

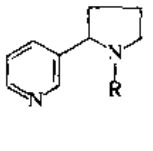
(46)

(6) 烟碱和去甲烟碱　烟碱（nicotine）[6912-85-2]（**47**），$C_{10}H_{14}N_2$，分子量 162.23。1-甲基-2-(3-吡啶基）吡咯啶 [1-methyl-2-(3-pyridyl) pyrrolidine]。油状液体，沸点 247℃/99.32kPa（745mmHg），$[\alpha]_D^{20}$ −169°，可用水蒸汽蒸馏法制取，其盐酸盐 $[\alpha]_D^{20}$ +104°（H_2O）。去甲烟碱（nornicotine）[494-97-3]（**48**），$C_9H_{12}N_2$，分子量 148.20。2-(3-吡啶基）吡咯啶 [2-(3-pyridyl) pyrrolidine]。粘稠液体，沸点 130.5～131.3℃/1.47kPa（11mmHg），$[\alpha]_D^{20}$ −17.7°。

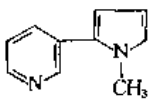
(7) 尼可他因　尼可他因（nicotyrine）[487-19-4]（**49**），$C_{10}H_{10}N_2$，分子量 158.20。3-(1-甲基-2-吡咯基）吡啶 [3-(1-methyl-2-pyrryl) pyridine]。是烟碱脱氢产物，为油状液体，沸点 280～281℃/49.14kPa（744mmHg）。

(**47**)、(**48**)和(**49**)均存在于茄科植物烟草（*Nicotiana tobacum* L.）中。都是农业用杀虫剂，烟碱对家蝇有强杀灭作用，亦可用作牲畜的驱虫剂，外用治疗慢性皮肤病和疥癣等，但毒性很大。

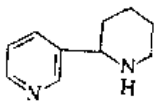
(8) 毒藜碱　毒藜碱（anabasine）[494-52-0]（**50**），$C_{10}H_{14}N_2$，分子量 162.24。2-(3-吡啶基）哌啶 [2-(3-pyridyl) piperidine]。无色液体，沸点 270～272℃或145～146℃/1.87kPa（14mmHg）。由八角枫科植物八角枫 [*Alangium chinense* (Lour.) *Harms*] 的须根中提出，烟草中也含有。其消旋体又称八角枫碱（*dl*-anabasine），沸点 110℃/0.13kPa（1mmHg），可随水蒸汽蒸馏，是八角枫中肌肉松弛的有效成分，有明显的骨骼肌松弛作用，属于双相型肌松剂，并有一定镇痛作用，用于外科手术[58]。



(47) R = CH_3
(48) R = H



(49)



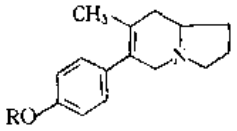
(50)

8.2.　吲哚里西啶衍生物[59]

8.2.1.　牵牛生物碱

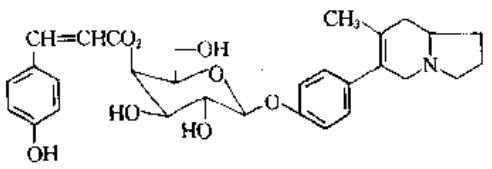
(1) 白牵牛碱和白牵牛碱甙　白牵牛碱（ipalbidine）[26294-41-7]（**51**），$C_{15}H_{19}NO$，分子量 229.31。熔点147～148℃。

白牵牛碱甙 [23544-46-9]（ipalbine）（**52**），$C_{21}H_{29}NO_7$，分子量 407.45。熔点 118℃，$[\alpha]_D^{23}$ +32.5°（EtOH），结构经全合成确证[60]。得自旋花科植物白牵牛（*Ipomoea alba* L.）种子中。



(51) R = H
(52) R = glc

(2) 牵牛碱酯甙　牵牛碱酯甙（ipomine）[65370-71-0]（**53**），$C_{36}H_{35}NO_8$，分子量 37.59。熔点 139～143℃，$[\alpha]_D$ +46.6°，是白牵牛碱甙的对羟基桂皮酸酯。由牵牛属植物（*I. muricata*）种子中分出。

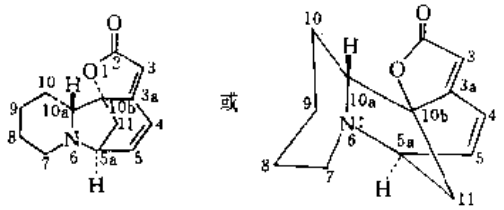


(53)

8.2.2.　一叶萩生物碱

一叶萩碱（叶底珠碱，securinine）[780-62-1]（**54**），$C_{13}H_{15}NO_2$，分子量 217.26。淡黄色棱晶，熔点 142～143℃，$[\alpha]_D^{20}$ −1042°（EtOH）。盐酸盐熔点 230℃，$[\alpha]_D^{20}$ −259.2°（EtOH）；硝酸盐熔点 205℃，$[\alpha]_D^{20}$ −312.2°（EtOH），二者均为无色结晶。提取可采用离子交换法或

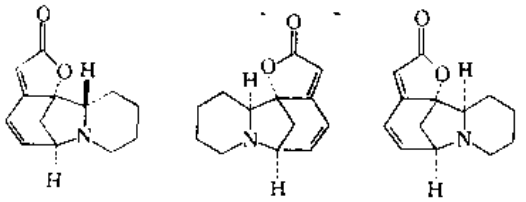
活性炭吸附法[61]。一叶萩碱全合成亦已研究成功[62,63]。



或

(54)

一叶萩碱的化学结构是由一个 $\Delta^{\alpha,\beta}$不饱和 γ-内酯、一个环己烯和一个由哌啶和吡啶并合的杂环稠合而成，环己烯和吡咯啶构成了含次甲基桥的氮杂萩环，因之也可认为是氮杂萩类生物碱[64]。分子中有3个手性中心，但实际上只有4种异构体，这是由于(C-10b)—(C-3a)与(C-5a)—(C-5)两个键与吡咯啶只能是顺式排列。这4种异构体是一叶萩碱(**54**)，对映一叶萩碱(viro-securinine) [6704-68-3] (**55**)，别一叶萩碱(allo-securinine)[780-62-1](**56**)和对映别一叶萩碱(viro-allo-securinine)[1857-30-3](**57**)。它们均存在于大戟科植物一叶萩又称叶底珠(*Securinega suffruticosa* Rehd.)的叶中。亦可由台湾和日本产一叶萩中分出。



(55) (56) (57)

一叶萩碱能兴奋中枢神经[65]，有类似硝酸士的宁的作用，毒性小，亦是一种胆碱酯酶抑制剂，主要用于治疗面神经麻痹、神经衰弱，亦用于小儿麻痹症和其后遗症。

8.2.3. 娃儿藤生物碱

娃儿藤(*Tylophora*)生物碱是菲并吲哚里西啶(phenanthroinolizidine)的衍生物。曾由萝摩科娃儿藤属植物印度娃儿藤(*Tylophora asthmatica* Wight)根中分离出如下此类生物碱。

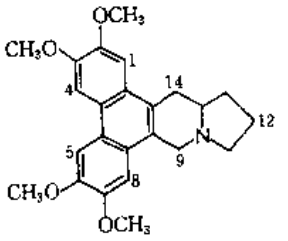
(1) 娃儿藤碱 娃儿藤碱(tylophorine) [482-20-2] (**58**)，$C_{24}H_{27}NO_4$，分子量393.46。白色结晶，熔点292℃(分解)，$[\alpha]_D^{30}$ −11.5° ($CHCl_3$)[66]。全合成已成功[67]。

(2) 娃儿藤新碱 娃儿藤新碱(tylophorinidine) [32523-69-6] (**59**)，$C_{22}H_{23}NO_4$，分子量365.41。白色片状结晶，熔点219～222℃(分解)，$[\alpha]_D^{23}$ −139.6° ($CHCl_3$)[68]。

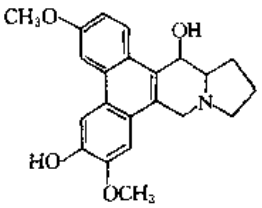
(3) 娃儿藤次碱 娃儿藤次碱(tylophorinine) [6799-27-5] (**60**)，$C_{23}H_{25}NO_4$，分子量379.44。白色或淡黄色短柱状结晶，熔点248～249℃，$[\alpha]_D^{27}$ −14.2°。

(**59**)、(**60**)亦可由云南草药卵叶娃儿藤(*T. ovata* Hook)和三分升(*T. atrotolliculata*)中分得[69]。此类生物碱都有显著的抗癌活性，除存在于娃儿藤属植物外，也分布于其他属植物中，如榕属植物(*Ficus septica* Forst. f.)中也曾分离出娃儿藤碱。

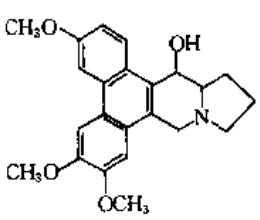
(4) 沙普榕碱 沙普榕碱(septicine) [26503-67-3] (**61**)，$C_{24}H_{29}NO_4$，分子量395.47。熔点135～136℃，$[\alpha]_D$ 38.8° (CH_3OH)[70]。虽不是菲并吲哚里西啶衍生物，但结构与娃儿藤生物碱极为相似，且与娃儿藤碱同存于榕属植物，因此归于此类。



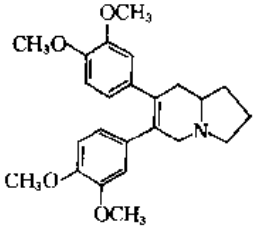
(58)



(59)



(60)



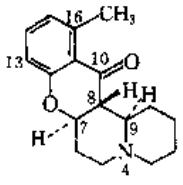
(61)

8.2.4. 杜英生物碱

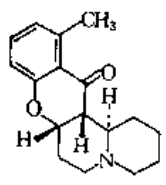
杜英科杜英属(*Elaeocarpus*)植物，中国有30种，产于西南部至东部，有些种类的木材很有用。由此属植物分离出的生物碱多为吲哚西啶的衍生物。

(1) 杜英碱 杜英碱(elaeocarpine) [30891-90-8] (**62**)，$C_{16}H_{19}NO_2$，分子量257.32。熔点81～82℃，$[\alpha]_D$ +0.1° ($CHCl_3$)。由杜英属植物(*E. polydactylus* Schl.)的叶中分出。

(2) 异杜英碱 异杜英碱(isoelaeocarpine) [30891-89-5] (**63**)，$C_{16}H_{19}NO_2$，分子量257.32。熔点51～52℃，$[\alpha]_D$ +0.4° ($CHCl_3$)。来源于 *E. dolichostylis* Schl. 叶。



(62)

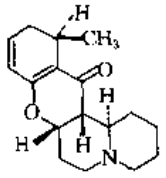


(63)

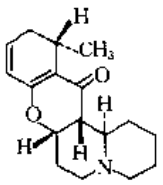
(3) 异杜英利碱 异杜英利碱(isoelaeocarpiline) [21104-46-1] (**64**)，$C_{16}H_{21}NO_2$，分子量259.34。熔点146～147℃，$[\alpha]_D$ −400° ($CHCl_3$)。来源同(**63**)。

(4) 表异杜英利碱 表异杜英利碱(epiisoelaeo-

carpiline)[28230-63-9](**65**)，$C_{16}H_{21}NO_2$，分子量 259.34。熔点 98～100℃，$[\alpha]_D$+340°($CHCl_3$)。来源于 *E. sphaericus*[71]。



(64)



(65)

这些生物碱结构，除 A 环有区别外，主要是 C-7、C-8、C-9 立体构型的不同。

8.3. 喹诺里西啶衍生物

喹诺里西啶又称双稠哌啶或氢化喹嗪。

8.3.1. 羽扇豆生物碱

此类生物碱按其结构又可分为 4 个类型，广泛分布于豆科植物中。

(1) 羽扇豆碱型 (lupinine type)　羽扇豆碱 (lupinine)[486-70-4](**66**)，$C_{10}H_{19}NO$，分子量 169.29。斜方晶，熔点 68.5～69.2℃，$[\alpha]_D^{18}$ 21° (EtOH)。其盐酸盐熔点 208～213℃，$[\alpha]_D$−14° (H_2O)。是简单的奎诺里西啶的衍生物，存在于羽扇豆属 (*Lupinus* L.) 某些植物中。

(2) 野靛碱 (金雀花碱) 型 (cytisine type) 野靛碱 (cytisine)　[485-35-8](**67**)，$C_{11}H_{14}N_2O$，分子量 190.24。斜方棱柱结晶，熔点 152～153℃，升华，沸点 218℃/0.267kPa (2mmHg)，$[\alpha]_D^{17}$−120° (H_2O)，结构上是由喹嗪和哌啶并合成杂环，亦可视为是双喹嗪类生物碱(司巴丁型)的裂环衍生物。可由披针叶野决明 (*Thermopsis lanceolata* R. Brown) 种子 (又称牧马豆或苦豆) 为原料进行提取。有兴奋中枢神经的作用。

(3) 司巴丁型 (sparteine type)　司巴丁 (无叶豆碱 (sparteine)[90-39-1](**5**)，$C_{15}H_{26}N_2$，分子量 234.37。粘性油状液体，沸点 173℃/1.07kPa (8mmHg)，$[\alpha]_D^{21}$ −16.4° (无水乙醇)，可认为由两个喹诺里西啶环并合所成。存在于黄羽扇豆 (*Lupinus luteus* L.)、黑羽扇豆 (*L. niger* Hort.) 等豆科植物中。具有降低心肌应激性和传导性、减慢心率、抑制心脏收缩力的作用。主要用于室性心动过速。

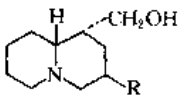
(4) 苦参碱型 (matrine type)　有以下几种。

a. 苦参碱　苦参碱 (matrine)[519-02-8](**68**)，$C_{15}H_{24}N_2O$，分子量 248.36。有 4 种形态，常见为 α-型，又称 α-苦参碱，是针晶或棱晶，熔点 76℃；β-型为单斜棱晶，熔点 87℃；γ-型是液体，沸点 223℃/0.80kPa (6mmHg)；δ-型也为棱晶，熔点 84℃。4 种形态的苦参碱与苦味酸结合生成同一种苦味酸盐，熔点 167～169℃。是苦参 (*Saphora flavescens* Ait.) 根中主要成分。

b. 氧化苦参碱　氧化苦参碱 (oxymatrine)[16837-52-8](**69**)，$C_{15}H_{24}N_2O_2$，分子量 264.36。无色骰子状结晶，熔点 208℃，$[\alpha]_D^{19}$+47.7° (乙醇)。是苦参碱 *N*-氧化物 (matrine *N*-oxide)，亲水性更强，易被还原，如以二氧化硫处理，易转变为苦参碱，在苦参根中苦参碱一般有 70%以上成为氧化苦参碱状态而存在。

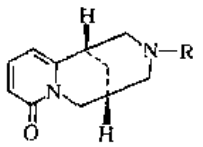
苦参碱型生物碱的结构测定，早年主要采用化学方法，近年来波谱方法得到了广泛应用[72]。这类生物碱的质谱裂解受它们的空间构型、D 环双键位置的影响[73]。为确定其绝对构型，还采用了单晶 X 射线衍射法[74]。

苦参根中除苦参碱和氧化苦参碱外，尚能分得玛玛宁 (mamanine)[60394-92-5](**70**)、*N*-甲基野靛碱 (*N*-methylcytisine)(**71**)、安那吉碱 (anagyrine)[486-89-5](**72**)、巴普叶碱 (baptifoline)[732-50-3](**73**)、苦参醇碱 (sophoranol)[3411-37-8](**74**) 和苦参烯碱 (sophocarpine)[6483-15-4](**75**) 等多种生物碱[75]。其中除少数生物碱外，绝大多数都可视为由两个喹诺里西啶并合所成，只是并合位置不同，基本骨架互为异构体。提取时可采用溶剂法，先提得总生物碱，再经氧化铝或硅胶色谱分离获得各单一生物碱[76]。也可采用离子交换树脂法，方法简便，适用小量生产。苦参碱和氧化苦参碱均有抗癌活性，能抑制肉瘤 180 的生长[77]。氧化苦参碱有抗衰老作用[78]。



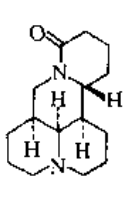
(66) R = H

(70) R =

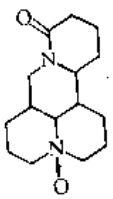


(67) R = H

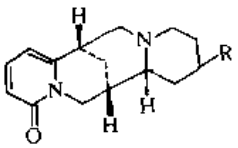
(71) R = CH_3



(68)

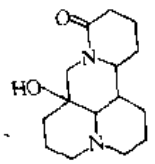


(69)

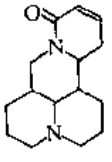


(72) R = H

(73) R = CH_3



(74)



(75)

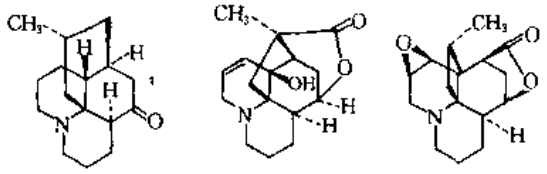
8.3.2. 石松生物碱

石松科石松属 (*Lycopodium*) 植物中含有的生物碱结构较为相似，有许多是属于喹诺里西啶的衍生物。

(1) 石松碱 石松碱 (lucopodine) [466-61-5] (**76**), $C_{16}H_{25}NO$, 分子量 147.37。15α-甲基石松烷-5-酮 (15α-methyllycopodan-5-one)。熔点 114～115℃, $[\alpha]_D$ −24° (EtOH)。由石松 (*L. complanatum* L.) 全草中分离得到。1947 年确定了结构[79], 其全合成于 1982 年完成[80]。

(2) 杉蔓石松碱和杉蔓石松宁 杉蔓石松碱 (annotine) [5096-59-3] (**77**), $C_{16}H_{21}NO_3$, 分子量 275.34。熔点 173～174℃。

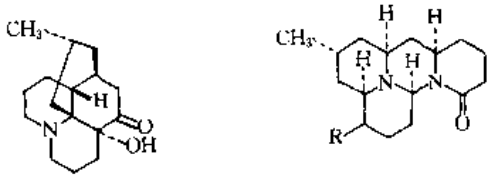
杉蔓石松宁 (annotinine) [559-49-9] (**78**), $C_{16}H_{21}NO_3$, 分子量 275.34。熔点 232℃。均由杉蔓石松 *L. annotinum* L. 中得到[81]。(**78**)结构于 1957 年确定[82]。(**77**) 于 1958 年由单晶 X 射线衍射法测定了结构[83], 此后这类生物碱的化学得到了快速的进展。



(**76**) (**77**) (**78**)

(3) 棒石松碱 棒石松碱 (clavatine) (**79**), $C_{16}H_{25}NO_2$, 分子量 263.37。4α-羟基-15α-甲基石松烷-5-酮 (4α-hydroxy-15α-methyllycopodan-5-one)。熔点 212～213℃, 碘化物熔点 317～318℃[84]。由 *L. clavatum* L. 全草中得到。

(4) 垂穗石松碱和羟基垂穗石松碱 垂穗石松碱 (cernuine) [6880-84-8] (**80**), $C_{16}H_{26}N_2O$, 分子量 262.38。熔点 106℃。羟基垂穗石松碱 (lycocernuine) [6871-55-2] (**81**), $C_{16}H_{26}N_2O_2$, 分子量 278.38。熔点 230℃。由 *L. cernum* L. 的全草中分出[85]。



(**79**)

(**80**) R = H
(**81**) R = OH

石松生物碱具有中等程度毒性、兴奋子宫和祛风湿等生物活性, 但尚未作药用。

在生源上是由石榴碱 (pelletierine) [2858-66-4] (**45**) 衍生而成。如图 5 所示。

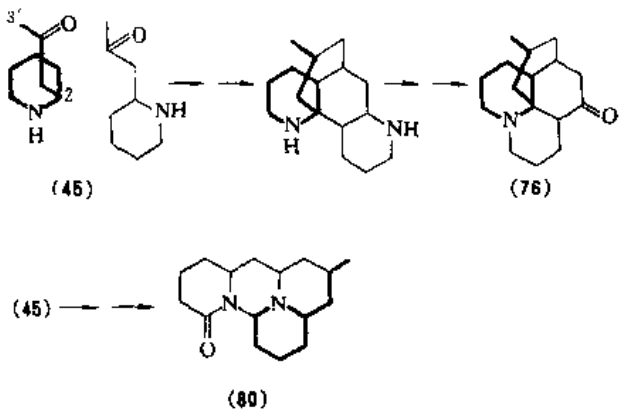


图 5 石松生物碱生源途径

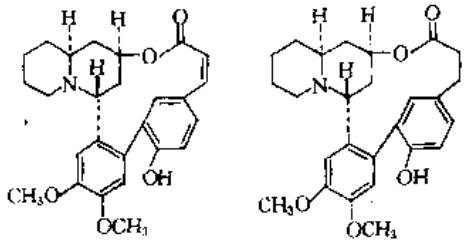
8.3.3. 千屈菜科生物碱

由千屈菜科 (*Lythraceae*) 植物分离出的生物碱属于大环喹诺里西啶类, 依其结构又分为 3 种类型[86]。

(1) 联苯内酯 (biphenyl lactone) 类

a. 敌克冬种碱 敌克冬种碱 (vertine, cryogenine) [10308-13-1] (**82**), $C_{26}H_{29}NO_5$, 分子量 435.49。熔点 245℃, $[\alpha]_D$ +39° ($CHCl_3$)。由黄薇属植物柳叶黄薇 (*Heimia salicifolia* L.) 地上部分中分出, 有抗炎活性, 抗炎作用机理与阿司匹林类似。

b. 德酒明碱 德酒明碱 (decamine) [17349-05-2] (**83**), $C_{26}H_{31}NO_5$, 分子量 437.52。熔点 223～224℃, $[\alpha]_D$ −145° (MeOH)。由紫薇属植物 (*Lagerstroemia indica* L.) 叶中分得。具抗真菌作用。

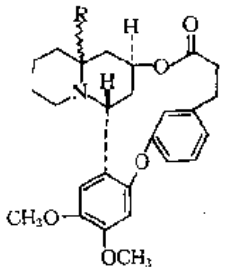


(**82**) (**83**)

(2) 二苯醚内酯 (diphenyl ether lactone) 类

a. 蔚它灵 蔚它灵 (vertaline) [32886-91-2] (**84**), $C_{25}H_{31}NO_5$, 分子量 437.52。熔点 194～196℃, $[\alpha]_D$ −170° ($CHCl_3$)。得自 *Decodon verticillatus* L. 中。

b. 德酒灵 德酒灵 (decaline) [14727-56-1] (**85**), $C_{25}H_{31}NO_5$, 分子量 437.52。熔点 102～118℃, $[\alpha]_D$ −136° ($CHCl_3$)。来源同 (**84**)。

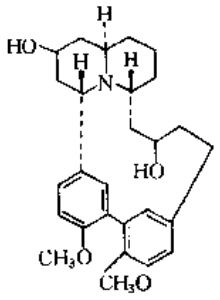


(**84**) R = α-H
(**85**) R = β-H

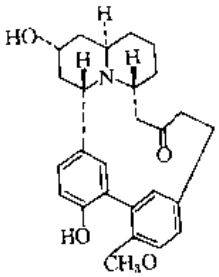
(3) 联苯环醇和联苯环酮类 (biphenyl cyclialchal and biphenyl cycliketone) 结构中环内酯被环醇或环酮取代。

a. 千屈菜瑟品 I　千屈菜瑟品 I (lythrancepine I) [32209-75-9] (**86**)，$C_{27}H_{35}NO_4$，分子量 437.56。熔点 149～151℃，$[\alpha]_D^{20}$ +59°。得自千屈菜属植物 *Lythrum anceps* Mak.，为联苯环醇类化合物。

b. 千屈菜明　千屈菜明 (lythrumine) [51024-99-8] (**87**)，$C_{26}H_{31}NO_4$，分子量 421.51。亦得自千屈菜属植物，为联苯环酮类化合物。



(86)



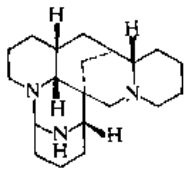
(87)

某些千屈菜科生物碱能升高血糖水平和降压作用，狗和豚鼠实验具镇静活性。

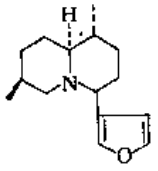
8.3.4. 其　他

(1) 红豆碱　红豆碱 (ormosinine) [14350-67-5] (**88**)，$C_{20}H_{33}N_3$，分子量 315.49。熔点 220～222℃。存在于多种红豆属植物中[87]。

(2) 去氧萍蓬草碱　去氧萍蓬草碱 (deoxynupharidine) [1143-54-0] (**89**)，$C_{15}H_{23}NO_2$，分子量 249.34。熔点 101.5～102.5℃，$[\alpha]_D^{25}$ −121° ($CHCl_3$)。可由睡莲科萍蓬草属植物 (*Nuphar luteum* Subsp. *macrophyllum* Beal) 的根茎中提出。

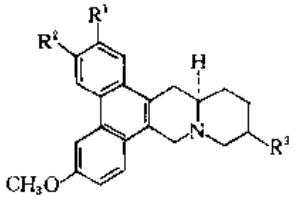


(88)



(89)

(3) 厚壳桂因碱　厚壳桂因碱 (cryptopleurine) [87302-53-2] (**90**)，$C_{24}H_{27}NO_3$，分子量 377.18。熔点 199～201℃[88]。



(90) $R^1 = R^2 = OCH_3$, $R^3 = H$
(91) $R^1, R^2 = -O-CH_2-O-$, $R^3 = OH$

(4) 侧厚壳桂碱　侧厚壳桂碱 (cryptopleuridine) [27303-58-8] (**91**)，$C_{23}H_{23}NO_4$，分子量 377.42。熔点 196～197℃[89]。

(**90**)、(**91**) 是菲并喹诺里西啶衍生物，结构和娃儿藤生物碱很相似，首次由澳洲产樟科植物侧厚壳桂 (*Cryptocarya pleurosperma* White) 树皮中分出。细胞培养中对人体鼻咽癌细胞有抑制作用。

9. 来源于邻氨基苯甲酸的生物碱

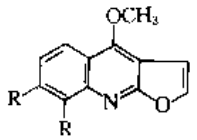
9.1. 喹啉衍生物

喹啉 (quinoline) 衍生的生物碱主要分布于芸香科植物中，生源上是由邻氨基苯甲酸 (anthranilic acid) 衍生而成。

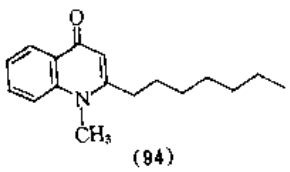
(1) 白鲜碱　白鲜碱 (dictamnine) [484-29-7] (**92**)，$C_{12}H_9NO_2$，分子量 199.20。4-甲氧基呋喃 [2,3-*b*] 喹啉 (4-methoxyfuro[2,3-*b*]quinoline)。熔点 133℃，盐酸盐熔点 170℃ (分解)，苦味酸盐熔点 163℃。是白鲜属植物 *Dictamnus dasycarpus* Turcz. 根中主要成分。可使离体蛙心的心肌张力增加，对家兔和豚鼠子宫平滑肌有强力收缩作用，亦有抗菌作用。

(2) 茵芋碱　茵芋碱 (skimmianine) [83-95-4] (**93**)，$C_{14}H_{13}NO_4$，分子量 259.25。4,7,8-三甲氧基呋喃[2,3-*b*]喹啉 (4,7,8-trimethoxyfuro[2,3-*b*]quinoline)。熔点 178℃，苦味酸盐熔点 195～197℃ (分解)。由茵芋属植物 (*Skimmia reevesiana* Fort.) 叶中获得，亦可得自花椒 (*Zanthoxylum simulans* Hance) 植物的根和根皮。有较强镇痛作用和中枢抑制作用[90]。

(3) 青花椒碱　青花椒碱 (schinifoline) (**94**)，$C_{17}H_{23}NO$，分子量 257.36。*N*-甲基-2-庚基-4-喹啉酮 (*N*-methyl-2-heptyl-4-quinolone)。白色针状结晶，熔点 81～82℃，自青花椒 (*Z. schinifolium* Sieb et Zucc) 的果皮中分得。药理试验有选择性抑菌作用，对革兰氏阳性菌抑制作用较强[91]。



(92) R = H
(93) R = OCH_3



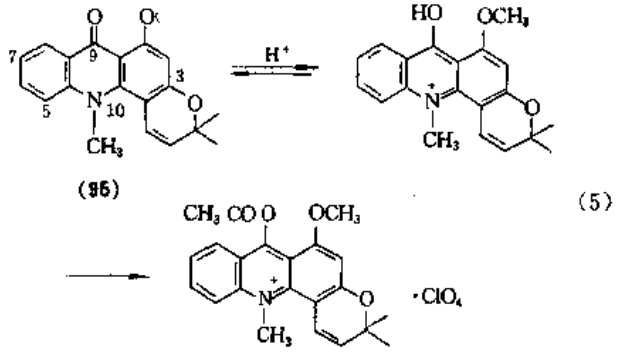
(94)

9.2. 吖啶酮衍生物

吖啶酮 (acridone) 类生物碱，一般在吖啶酮的芳环上有羟基、甲氧基、次甲二氧基和异戊烯基等取代。有的还并合成角型吡喃或呋喃环。9-吖啶酮中氮的碱性很弱，不容易与酸结合成盐。

(1) 山油柑碱　山油柑碱 (acronycine) [7008-42-6]

(**95**)，$C_{20}H_{19}NO_3$，分子量321.36。熔点175～176℃，得自芸香科鲍氏山油柑(*Acronychia baueri* Schott)树皮[92]和山油柑(*A. pedunculata* Miq.)[93]心材或根中，能抑制细胞的有丝分裂和降低吉田腹水癌细胞分裂指数。抗动物癌谱较广。已人工合成并进入临床试用[94]。但由于它水溶性极低，口服难作用临床疗效的评价，亦难配成注射液供临床试用。因而利用其结构中9位羰基的弱碱性，可接受质子，引入酯键或醚键的性质，制成乙酰山油柑碱高氯酸季铵盐(9-acetylacronycine perchlorate)(**95a**)，如式(5)所示。

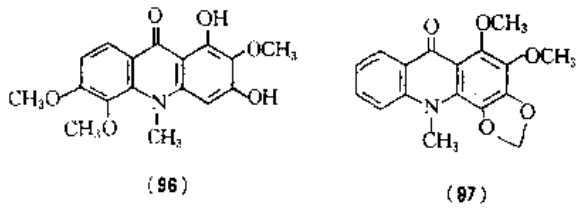


(**95**) (**95a**) (5)

(**95a**)溶解度比母体生物碱高$10^{2\sim5}$倍，水解半衰期短，作为前体药物供临床试用。

(2) 东风桔碱　东风桔碱(atalafoline)[107259-49-4](**96**)，$C_{17}H_{17}NO_6$，分子量331.10。*N*-甲基-1，3-二羟基-2,5,6-三甲氧基-9-吖啶酮(*N*-methyl-1,3-dihydroxy-2,5,6-trimethoxyacridine-9-one)。浅黄色针状结晶，熔点186～188℃，由东风桔(*Alalantia buxifolia*)根中分出[95]。

(3) 蜜茱萸碱　蜜茱萸碱(melicopine)[568-01-4](**97**)，$C_{17}H_{15}NO_6$，分子量329.3。*N*-甲基-1,2-二甲氧基-3,4-次甲二氧基-9-吖啶酮(*N*-methyl-1,2-dimethoxy-3,4-methylenedioxyacridine-9-one)。熔点178.5～179.5℃，得自蜜茱萸属植物*Melicope fareana* Engl.的树皮和叶中。

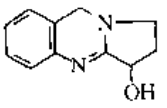


(**96**) (**97**)

9.3. 喹唑啉和喹唑酮衍生物

9.3.1. 喹唑啉衍生物

(1) 鸭嘴花碱　鸭嘴花碱(vasicine)[6159-55-3](**98**)，$C_{11}H_{12}N_2O$，分子量188.22。是喹唑啉(quinazoline)衍生物，消旋体熔点210℃，左旋体熔点212℃，$[\alpha]_D^{25}$ −254°($CHCl_3$)或−62°(EtOH)，其盐酸盐熔点208℃。为爵床科鸭嘴花(*Adhatoda Vasica* Nees)的有效成分，具抗生育活性，能使子宫收缩而流产，兴奋子宫的作用与其释放前列腺素有关，并能扩张支气管而有祛痰作用[96]。

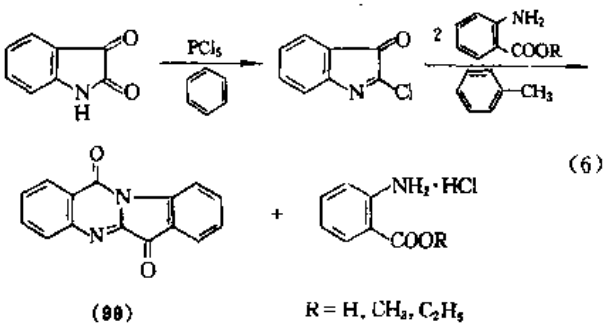


(**98**)

9.3.2. 喹唑酮衍生物

由喹唑酮(quinazolidine)衍生的生物碱较多。

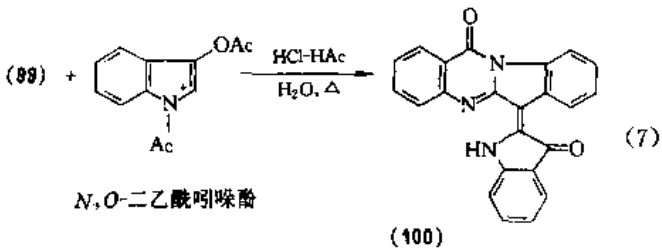
(1) 色胺酮　色胺酮(tryptanthrin)[13220-57-0](**99**)，$C_{15}H_8N_2O_2$，分子量248.23。吲哚并[2,1-*b*]喹唑啉-6,12-二酮(indolo[2,1-*b*]quinazoline-6,12-dione)。熔点269～271℃，可升华，由爵床科马蓝(*Strobilanthes cusia* O. Kuntzel)[97]和中药青黛[由十字花科靛青(*Isatis indigotica* Fort.)或蓼科蓼兰(*Polygonum tinctorium* Ait.)制得]中分得[98]，其合成路线如式(6)所示。



(**99**) R = H, CH_3, C_2H_5 (6)

(**99**)对黑色素瘤细胞株B_{16}有抑制作用，对引起脚癣的皮癣菌有很强的抗菌作用[99]。

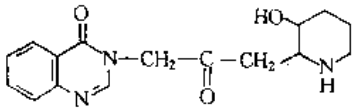
(2) 青黛酮　青黛酮(qingdainone)[97457-31-3](**100**)，$C_{23}H_{13}N_3O_2$，分子量363.10。暗紫色细针状结晶，熔点278～280℃，可升华。由蓼兰制得的中药青黛中分出，系色胺酮(**99**)和吲哚酚的缩合物，可以色胺酮和*N*,*O*-二乙酰吲哚酚在醋酸-盐酸溶液中进行水解缩合反应而制得[100]，反应如式(7)所示。



(**99**) + *N*,*O*-二乙酰吲哚酚 → (**100**) (7)

青黛酮对小鼠Lewis肺癌及黑色素瘤细胞株B_{16}有抑制作用。

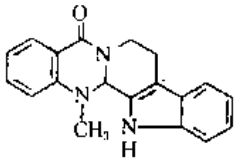
（3）常山碱　常山碱（febrifugine，β-dichroine）[24159-07-7]（**101**），$C_{16}H_{19}N_3O_3$，分子量 301.34。熔点 154～156℃，$[\alpha]_D^{25}$ +6°（$CHCl_3$）。是常山（*Dichroa febrifuga* Lour.）根中抗疟有效成分，由于具有恶心、呕吐等副作用，临床应用受到限制。



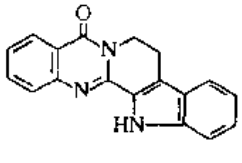
（101）

（4）吴茱萸碱　吴茱萸碱（evodiamine）[518-17-2]（**102**），$C_{19}H_{17}N_3O$，分子量 303.35。熔点 278℃，$[\alpha]_D^{15}$ +352°（丙酮）。

（5）吴茱萸次碱　吴茱萸次碱（rutecarpine）[84-26-4]（**103**），$C_{18}H_{13}N_3O$，分子量 287.31。熔点 259.5～260℃。



（102）



（103）

（**102**）、（**103**）均得自芸香科吴茱萸（*Evodia rutaecarpa* Benth.）果实中[101]，有镇痛、升高体温和轻度影响呼吸与血压的作用，用作利尿剂和发汗剂，（**103**）并有子宫收缩作用。

10.　来源于苯丙氨酸和酪氨酸的生物碱

来源于苯丙氨酸（phenylalamine）和酪氨酸（tyrosine）的生物碱数量多，结构类型复杂，包括简单苯烃胺类至复杂双聚苄异喹啉及高粗榧生物碱等。根据生源上关键前体的骨架类型，可分为以下 6 大类：

苯烃胺（phenylalkylamine）类（Ⅰ）；

四氢异喹啉（tetrahydroisoquinoline）类（Ⅱ）；

苄基四氢异喹啉（benzyltetrahydroisoquinoline）类（Ⅲ）；

苯乙基四氢异喹啉（phenylethyltetrahydroisoquinoline）类（Ⅳ）；

苄基苯乙胺（benzylphenethylamine）类（Ⅴ）；

吐根碱（emetine）类（Ⅵ）。

它们的生源关系如图 6 所示。

10.1.　苯烃胺衍生物

10.1.1.　简单芳胺类生物碱

天然来源苄胺（benzylamine）和苯乙胺（phenylethylamine）类均包括在此。

（1）辣椒碱　辣椒碱（capsaicin）[404-86-4]（**104**），$C_{18}H_{27}NO_3$，分子量 305.40。熔点 65℃。为苄胺衍生的酰胺类化合物，系茄科植物辣椒（*Capsicum frutescens* L.）果实中辣味成分。可作健胃剂，有促进食欲、改善消化的作用[102]。

（2）酪胺　酪胺（tyramine）[51-67-2]（**105**），

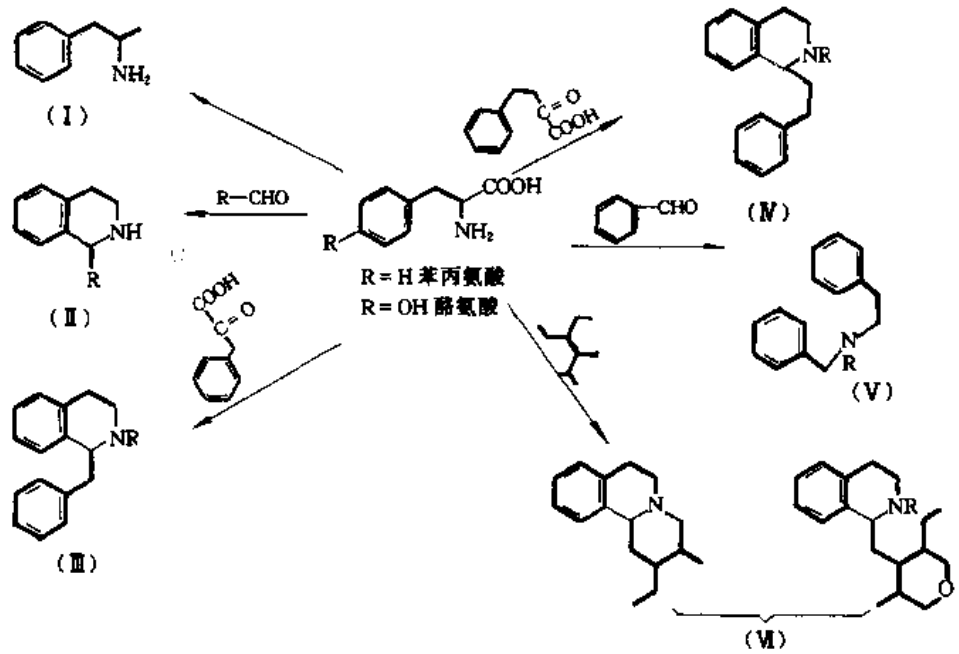
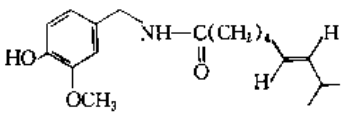


图 6　来源于苯丙氨酸和酪氨酸生物碱的骨架类型



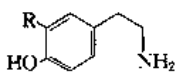
(104)

$C_8H_{11}NO$，分子量 137.18。4-羟基苯乙胺(4-hydroxyphenethylamine)。熔点 164～165℃，其盐酸盐熔点 269℃。

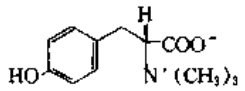
(3) 多巴胺 多巴胺(儿茶酚乙胺，dopamine)[51-61-6](**106**)，$C_8H_{11}NO_2$，分子量 153.18。3,4-二羟基苯乙胺(3,4-dihydroxyphenethylamine)。盐酸盐熔点 241℃(分解)。

(**105**)和(**106**)均为肾上腺素能药物，且是异喹啉类生物碱的重要前体化合物。

(4) 麻根素 麻根素(maokonine)[69168-08-7](**107**)，又称 L-酪氨酸甜菜碱(L-tyrosine betaine)，$C_{12}H_{17}NO_3$，分子量 223.26。熔点 257～259℃，$[\alpha]_D$ +68.2°(H_2O)，盐酸盐熔点 207℃。本品首次由麻黄根中分得。对乌拉坦麻醉大白鼠有升压作用[103]。麻黄根的作用与麻黄全草相反，具有降压作用，却由其中分离出升压成分。



(**105**) R=H
(**106**) R=OH



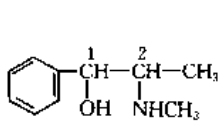
(107)

10.1.2. 麻黄生物碱

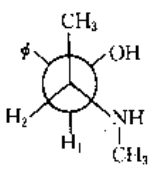
麻黄是中国特产药材之一，包括草麻黄(*Ephedra sinica* Stapf.)、木贼麻黄(*E. equisetina* Bunge)和中麻黄(*E. intermedia* Schrenk et C. A. Meyer)等，其中含有多种生物碱。

(1) 左旋麻黄碱 左旋麻黄碱(*l*-ephedrine)[299-42-3](**11**)，$C_{10}H_{15}NO$，分子量 165.23。蜡状固体、结晶或颗粒，熔点 38℃，其盐酸盐熔点 217～218℃或 220～221℃，$[\alpha]_D$ −34°(H_2O)。

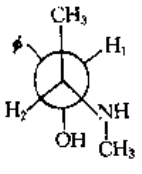
(2) 右旋伪麻黄碱 右旋伪麻黄碱(*d*-pseudoephedrine)[90-82-4](**15**)，$C_{10}H_{15}NO$，分子量 165.23。长斜方结晶，熔点 119℃，$[\alpha]_D^{20}$ +51°(EtOH)。其盐酸盐熔点 181～182℃，$[\alpha]_D^{20}$ +62°(H_2O)[104]。



(**11**) (1*R*,2*S*)
(**15**) (1*S*,2*S*)



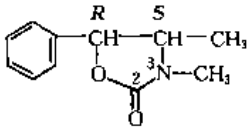
(11)



(15)

由麻黄中提取麻黄碱和伪麻黄碱，可采用甲苯萃取法，产量大，并大量出口，亦可由合成制得。二者均具有血管收缩和支气管扩张作用。临床用它们的盐酸盐治疗支气管哮喘和各种原因引起的低血压状态，亦用于滴鼻消除粘膜充血。

(3) 麻黄噁唑酮 麻黄噁唑酮(ephedroxane)[16251-46-0](**108**)，$C_{11}H_{13}NO_2$，分子量 191.22。3,4-二甲基-5-苯基噁唑-2-酮(3,4-dimethyl-5-phenyloxazolidin-2-one)。熔点 79～81℃。由中麻黄中分离出抗炎有效成分，结构与麻黄碱相似，推测可能是由麻黄碱转化而成[105]。



(108)

10.2. 简单四氢异喹啉衍生物

(1) 去甲猪毛菜碱 去甲猪毛菜碱(salsolinol)[27740-96-1](**109**)，$C_{10}H_{13}NO_2$，分子量 179.21。6,7-二羟基-1-甲基-1,2,3,4-四氢异喹啉(6,7-dihydroxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline)。游离碱性不稳定，其氢溴酸盐熔点 188～189℃，首次由乌头(*Aconitum carmichaeli* Debx.)的子根(中药附子)中分得[106]。是一种弱的 β-肾上腺素能的兴奋剂，有升压及弱的强心作用，在体内能产生并抑制儿茶酚胺 *O*-甲基转移酶的活性，是儿茶酚胺 *O*-甲基转移酶竞争性抑制剂。对单胺氧化酶也有明显的抑制作用[107]。

(2) 猪毛菜碱 猪毛菜碱(salsoline)[89-31-6](**110**)，$C_{11}H_{15}NO_2$，分子量 193.24。熔点 221℃，$[\alpha]_D^{20}$ +34.5(0.1mol/L HCl)，其盐酸盐熔点 141～152℃(分解)。

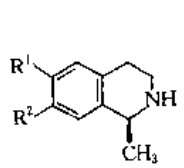
(3) 猪毛菜定碱 猪毛菜定碱(salsolidine)[493-48-1](**111**)，$C_{12}H_{17}NO_2$，分子量 207.26。熔点 69～70℃，$[\alpha]_D$ −63°(EtOH)，盐酸盐熔点 235～236℃，$[\alpha]_D^{18}$ −25°(H_2O)。

(**110**)、(**111**)均来源于鹿尾草(猪毛菜)(*Salsola richteri* Karel.)的种子[108]。(**110**)能抑制血管运动的神经中枢，或直接作用于末梢神经，引起血压下降，用于治疗高血压所引起的头疼头晕。(**111**)能抑制延髓血管运动中枢以降低血压，对原发性和内分泌型的高血压有效。

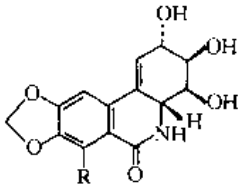
(4) 石蒜西定 石蒜西定(lycoricidine)[19622-83-4](**112**)，$C_{14}H_{13}NO_6$，分子量 291.25。熔点 214.5～215.5℃(分解)。

(5) 石蒜西定醇 石蒜西定醇(lycoricidinol)[19622-82-3](**113**)，$C_{14}H_{13}NO_7$，分子量 307.25。熔点

260℃(分解)。



(108) $R^1=R^2=OH$
(110) $R^1=OH, R^2=OCH_3$
(111) $R^1=R^2=OCH_3$



(112) R = H
(113) R = OH

(112)、(113)为异喹啉酮 (isoquinolone) 的衍生物，由石蒜科植物石蒜 (*Lycoris radiata* Herb.) 鳞茎中分离得到[109]，均有抑制艾氏癌生长的作用。

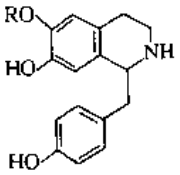
10.3. 苄基四氢异喹啉衍生物

此类衍生的生物碱，数目多，结构类型复杂，是一类重要的生物碱。按基本骨架，又分为以下 15 种类型。

10.3.1. 苄基四氢异喹啉生物碱

(1) 和乌胺　和乌胺(higenamine)[5843-65-2](**114**)，$C_{16}H_{17}NO_3$，分子量 271.32。6,7-二羟基-1-(4-羟基苄基)-1,2,3,4-四氢异喹啉[6,7-dihydroxy-1-(4-hydroxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydrokoquinoline]。熔点 260℃(分解)，$[\alpha]_D^{20}$ 0°，盐酸盐熔点 237～239℃。是由日本乌头(*Aconitum japonicum* Thunb.)中分离出的一种微量成分(由 150kg 干根中仅分得 100mg 和乌胺)，具有极强的强心作用(ng/mL)，能代表日本乌头的强心作用，结构经鉴定为消旋去甲乌药碱 (*dl-demethyl coclaurine*)[110]，已能合成制得[111]。

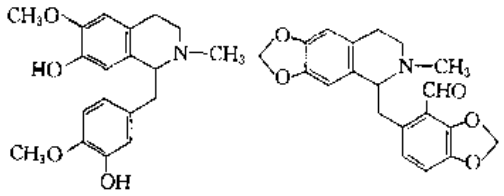
(2) 乌药碱　乌药碱(coclaurine)[486-39-5](**115**)，$C_{17}H_{19}NO_3$，分子量 285.35。熔点 220～221℃，盐酸盐熔点 263～264℃。由防己科木防己属植物(*Cocculus laurifolius*)的根中分出。



(114) R = H
(115) R = CH_3

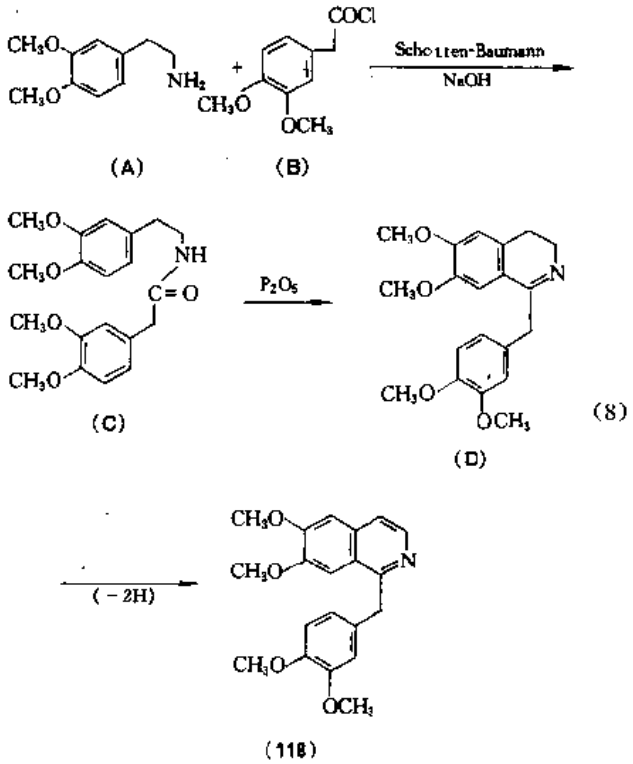
(3) 网状番荔枝碱　网状番荔枝碱(reticutine)[485-19-8](**116**)，$C_{19}H_{23}NO_4$，分子量 329.38。消旋体熔点 146℃，苦味酸盐熔点 188～190℃(*dl*-)，高氯酸盐熔点 203～204℃(*d*-)，$[\alpha]_D^{18}$ + 88.3°(EtOH)，由 *C. laurifolius* 的叶中分出。在生源上，它是原子檗碱(protoberberine)、吗啡(morphine)、阿朴菲(aporphine)、螺苄异喹啉(spirobenzylisoquinoline)和丽春花烷(rheadan)生物碱的重要前体[112]。

(4) 熬八明　熬八明(aobamine)[59614-37-8](**117**)，$C_{20}H_{19}NO_5$，分子量 353.36。1-(2-甲酰基-3,4-次甲二氧基苄基)-1,2,3,4-四氢-2-甲基-6,7-次甲二氧基异喹啉[1-(2-formyl-3,4-methylenedioxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-6,7-methylenedioxyisoquindine]。结构中含有甲酰基，认为是由原小檗碱型生物碱衍变而来，由荷包牡丹科植物 *Corydalis ochotensis* var. raddeana 中分出[113]。



(116)　(117)

(5) 罂粟碱　罂粟碱(papaverine)[58-74-2](**118**)，$C_{20}H_{21}NO_4$，分子量 339.38。1-(3,4-二甲氧基苄基)-6,7-二甲氧基异喹啉[1-(3,4-dimethoxybenzyl)-6,7-dimethoxyisoquinoline]。熔点 147℃，盐酸盐熔点 220～225℃，由罂粟(*Papaver somniferum* L.)或白花罂粟(*P. album* Mill.)未成熟朔果中分出。亦可由合成制得，即先用苯乙胺 (phenylethylamine) (A) 和酰氯 (acylchloride)(B)经 Schotten-Baumann 反应，得 -酰胺 (amide)(C)，再经五氧化磷环合得(D)，最后经去氢反应得 (**118**)，反应如式 (8) 所示。本品对血管、支气管、胃肠道、胆管等平滑肌都有松弛作用，通过松弛血管平滑肌使冠脉扩张，外周阻力及脑血管阻力降低。

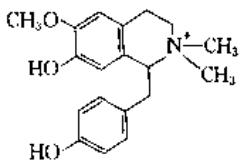


(A)　(B)　(C)　(D)　(8)

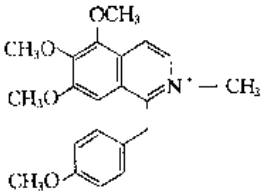
(6) 厚朴碱　厚朴碱(木兰箭毒碱，magnocurarine)

[6801-40-7] (**119**)[114]，$[C_{19}H_{24}NO_3]^+$，分子量 314.40。1,2,3,4-四氢-7-羟基 1-(4-羟基苄基)-6-甲氧基-2,2-二甲基异喹啉季铵碱[1,2,3,4-tetrahydro-7-hydroxy-1-(4-hydroxybenzyl)-6-methoxy-2,2-dimethylisoquinolinium]。游离碱，熔点 200℃(泡腾)(半结晶水物)，$[\alpha]_D^{29}$ −91°(H_2O)。碘化物熔点 198～199℃。由木兰科植物厚朴(*Magnolia officinalis* Rehd. et Wils.)或日本厚朴(*M. obovata* Thunb.)的树皮中分得[115]。有箭毒样作用和神经节阻断作用，亦有降压作用。

(7) 托卡通宁　托卡通宁(takatonine)[6882-14-0] (**120**)，$[C_{21}H_{24}NO_4]^+$，分子量 354.41。5,6,7-三甲氧基 1-(4-甲氧基苄基)-2-甲基异喹啉季铵碱[5,6,7-trimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-methylisoquinolinium]。盐酸盐熔点 186～187℃，氢溴酸盐熔点 184～185℃，得自日本唐松草 *Thalictrum minus* 的茎叶中，系季铵碱，为第一个 C-5 位有取代的苄异喹啉生物碱，并已合成成功。

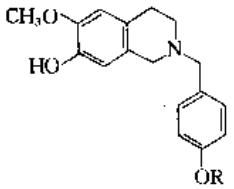


(**119**)



(**120**)

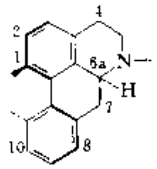
(8) 考高因碱和森搭韦因碱　考高因碱(corgoine)[15778-86-6](**121**)，$C_{17}H_{19}NO_3$，分子量 285.33[117]。熔点 190～191℃。森搭韦因碱(sendaverine)[5056-80-4] (**122**)，$C_{16}H_{21}NO_3$，分子量 299.35[118]。熔点 139～140℃。来源于荷包牡丹科紫堇属植物 *Corydalis gortshakovii* 和 *C. aurea* 中，二者结构中苄基是取代在四氢异喹啉环的 N 原子上，构成 2-苄四氢异喹啉衍生物。



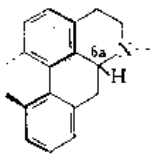
(**121**) R = H
(**122**) R = CH_3

10.3.2. 阿朴菲生物碱

阿朴菲(aporphine)型生物碱是四氢异喹啉生物碱中一个大类，可认为由 *N*-甲基苄四氢异喹啉分子内脱去两个氢原子，苯环和苯环相连，形成菲核。此类生物碱的立体结构有 A 型(*S* 构型)和 B 型(*R* 构型)两种，且在 A 环 C-1、C-2 位常有 CH_3O—、HO—、—O—CH_2—O—取代，D 环为单取代或双取代，取代基多在 C-9、C-10 或 C-11 位，常见为 HO—、CH_3O—，个别化合物在 C 环 C-7 位有羟基或酮基取代，C-6a 和 C-7 位有双键[119]。



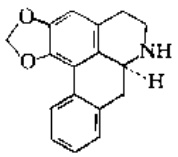
A 型
(6aα-H)



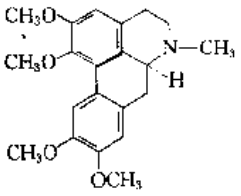
B 型
(6aβ-H)

(1) 番荔枝碱　番荔枝碱(anonaine)[1862-41-5] (**123**)，$C_{17}H_{15}NO_2$，分子量 265.30。熔点 122～123℃，$[\alpha]_D^{20}$ −52°($CHCl_3$)，是 *N*-去甲基阿朴菲衍生物。由番荔枝(*Annona squamosa* L.)的茎叶和种子中提出。

(2) 海罂粟碱　海罂粟碱(glaucine)[475-81-0] (**124**)，$C_{21}H_{25}NO_4$，分子量 355.42。(*S*)-1,2,9,10-四甲氧基阿朴菲[(*S*)-1,2,9,10-tetramethoxyaporphine]。熔点 120℃，$[\alpha]_D^{20}$ +115°(EtOH)。得自黄花海罂粟(*Glaucium flavum* Crantz)中。对动物的肉芽组织有抗炎作用，并有抗血栓形成和镇咳作用[120]。



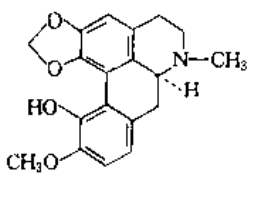
(**123**)



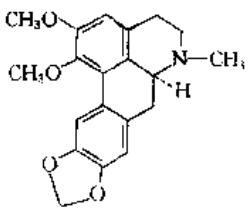
(**124**)

(3) 球紫堇碱　球紫堇碱(bulbocapnine)[298-45-3] (**125**)，$C_{19}H_{19}NO_4$，分子量 325.35[121]。左旋体熔点 202～203℃，$[\alpha]_D^{22}$ −239°；右旋体熔点 201～203℃，$[\alpha]_D^{22}$ +231°。可由紫堇属多种植物中分出。能扩张血管和消除血管收缩性反射，临床用于治疗震颤性麻痹、舞蹈症、脑部疾患、内耳眩晕症、前庭性眼球震颤等。

(4) 南天竹菲碱　南天竹菲碱(nantenine)[2565-01-7](**126**)，$C_{20}H_{21}NO_4$，分子量 339.37。熔点 136～138℃，$[\alpha]_D^{29}$ +89°($CHCl_3$)，其氢溴酸盐熔点 240～241℃。由毛茛科唐松草属植物(*Thalictrum thunbergii* DC.)的根或延胡索(*Corydalis yanhusuo* W. T. Wang)的茎叶中分出[122]。



(**125**)



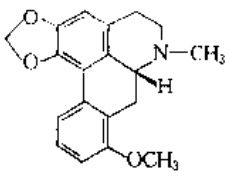
(**126**)

(5) 千金藤碱　千金藤碱(stephanine)[517-63-5] (**127**)，$C_{19}H_{19}NO_3$，分子量 309.35。熔点 160～161℃，

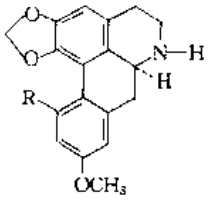
$[\alpha]_D$ −99.2°($CHCl_3$)。存在于防己科植物千金藤(*Stephania japonica* Miers)的根和茎中，对大鼠移植性瓦克癌瘤 W_{256} 具有明显的抑制作用[123]。临床治疗白细胞减少症有预防和治疗作用[124]。

(6) 木番荔枝碱和瓜馥木碱甲　木番荔枝碱(xylopine)[517-71-5](**128**)，$C_{18}H_{17}NO_3$，分子量 295.32。熔点 98～102℃，$[\alpha]_D$ −23.4°(MeOH)。瓜馥木碱甲(fissistigine A)[83685-17-0](**129**)，$C_{18}H_{17}NO_4$，分子量 311.32，熔点 165℃。由番荔枝科植物瓜馥木(*Fissistigma oldhamii* Merr.)的总生物碱中分出。该总生物碱具镇痛及心血管活性，并发现对 W_{256}、S_{37}、S_{180} 等瘤株有抑制作用[125]。

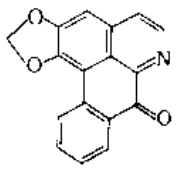
(7) 鹅掌揪碱　鹅掌揪碱(liriodenine)[475-75-2](**130**)[126]，$C_{17}H_9NO_3$，分子量 275.25。熔点 282℃。得自牛心果(*Annona glabra*)和木兰科鹅掌揪属植物 *Liriodendron tulipifera* L. 中，对 KB 细胞有抑制作用。



(**127**)



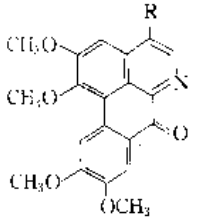
(**128**) R = H
(**129**) R = OH



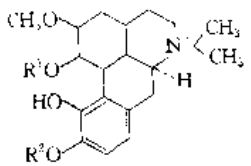
(**130**)

(8) *O*-甲基阿塞洛林和氧化紫番荔枝碱　*O*-甲基阿塞洛林(*O*-methylatherolin)[5574-24-3](**131**)，$C_{20}H_{17}NO_5$，分子量 351.34。熔点 220～226℃。氧化紫番荔枝碱(oxopurpureine)[32845-27-5](**132**)，$C_{21}H_{19}NO_4$，分子量 381.08。熔点 198～202℃。是紫番荔枝(*Annona purpurea*)等植物中抗癌活性成分，并能抑制中枢产生镇定作用[127]。

(9) 木兰碱　木兰碱(magnoflorine)[2141-09-5](**133**)，$[C_{20}H_{24}NO_4]^+$，分子量 342.50。熔点 219～221℃(分解)，碘化物熔点 224～249℃(分解)，$[\alpha]_D^{15}$ +220.1°(MeOH)。得自木兰科植物洋玉兰(*Magnolia grandiflor* L.)树皮，有箭毒样作用和显著的神经节阻断作用，也有降压作用[128]。



(**131**) R = H
(**132**) R = OCH_3

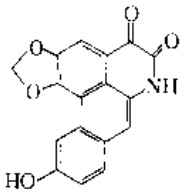


(**133**) R^1 = H, R^2 = CH_3
(**134**) R^1 = CH_3, R^2 = H

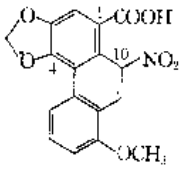
(10) 附子碱　附子碱(fuzitine)(**134**)，$C_{20}H_{25}NO_7$，分子量 342.40。由附子(*Aconitum carmicheali* Debx.)中分得，系一季铵碱[129]。

(11) 土皮罗欣酮　土皮罗欣酮(tuberosinone)[81451-87-8](**135**)，$C_{17}H_9NO_5$，分子量 307.25。熔点 340℃。由马兜铃科植物朱砂莲(*Aristolochia tuberosa*)中分出，用于治疗喉痛和肺结核[130]。

(12) 马兜铃酸　马兜铃酸(aristolochic acid)[313-67-7](**136**)，$C_{17}H_{11}NO_7$，分子量 341.29。3,4-次甲二氧基-8-甲氧基-10-硝基-1-羧基菲(3,4-methylenedioxy-8-methoxy-10-nitro-1-phenanthrenecarboxylic acid)。熔点 281～286℃(分解)。来源于马兜铃(*A. debilis*)种子和根，有增强吞噬细胞的吞噬功能和提高细胞免疫作用[131]。来源于马兜铃属植物与其类似的化合物还有很多，结构中含有硝基，虽不属于生物碱，但从其结构上看，和阿朴菲类有密切生源关系，可能是形成阿朴菲类生物碱的前体，因此习惯上将此类化合物归属于阿朴菲类生物碱。



(**135**)

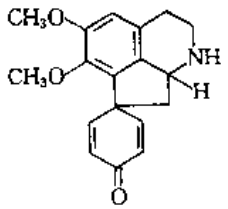


(**136**)

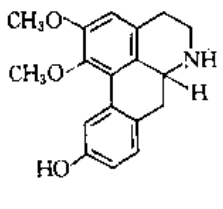
10.3.3.　原阿朴菲生物碱

原阿朴菲(proaporphine)型生物碱常伴阿朴菲型生物碱共存于植物体内，可以认为是阿朴菲型生物碱的前体。

(1) 斯替法灵　斯替法灵(千金藤任，stepharine)[2810-21-1](**137**)，$C_{18}H_{19}NO_3$，分子量 297.34。熔点 177～180℃，$[\alpha]_D^{21}$ +143°。是原阿朴菲的衍生物。可由蝙蝠葛(*Menispermum dahuricum* DC.)根茎中分出[132]。如将其混入 1.5mol/L H_2SO_4 加热，分子中 D 环双烯酮很容易产生重排，转变为阿朴菲类生物碱土藤碱(tudurane)(**138**)。(**137**)和(**138**)亦共存于防己科圆叶千金藤(*Stephania rotunda* Lour.)中。



(**137**)

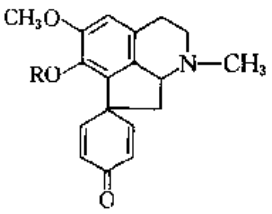


(**138**)

(2) 格拉西奥芬　格拉西奥芬(glaziovine)[6808-72-6](**139**)，$C_{18}H_{19}NO_3$，分子量 297.34，熔点 223℃，$[\alpha]_D$

−45.74°(CH_3OH)。由樟科植物(*Ocotea glaziovii* Mez.)的叶[133]和防己科植物(*Pachygone ovata* Miers)的根、茎、叶中提得[134]。动物试验有中枢抑制、解除焦虑和降压作用,并有抗癌活性。

(3) 原荷叶碱 原荷叶碱(pronuciferine)[2128-60-1](**140**),$C_{19}H_{21}NO_3$,分子量 311.36。熔点 127～129℃,$[\alpha]_D$ +99°($CHCl_3$),+105.8°(EtOH)。由睡莲科植物莲(*Nelumbo nucifero* Gaertn.)的叶分离得到。



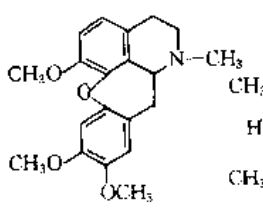
(**139**) R = H
(**140**) R = CH_3

10.3.4. 氧阿朴菲生物碱

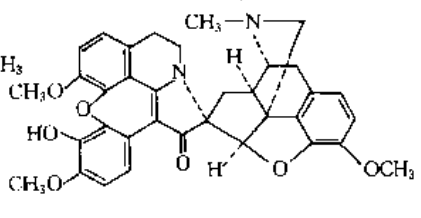
氧阿朴菲(oxoaporphine)或称枯拉灵(cularine),生物碱数目不多,结构中含有一个含氧杂环(oxepine),在异喹啉部位的 7、8 位有含氧取代基。

(1) 枯拉灵 枯拉灵(cularine)[479-30-0](**141**)[135],$C_{20}H_{23}NO_4$,分子量 327.38。熔点 115℃,$[\alpha]_D$ +28.5°(CH_3OH)。存在于荷包牡丹科植物 *Dicentra cucullaria* Bernh. 和其他同属植物中,具有兴奋子宫作用。

(2) 坎瑟吹因 坎瑟吹因(cancentrine)[29477-90-5](**142**),$C_{38}H_{34}N_2O_7$,分子量 606.24。熔点 238℃。结构复杂,是由氧阿朴菲为母体衍生的生物碱双聚物,结构中含有螺原子。它们的结构最后由 X 射线衍射法确证[136]。在生源上认为是由 8 位上有含氧取代基的苄四氢异喹啉通过酚氧化而成。并经实验证实[137]。



(**141**)



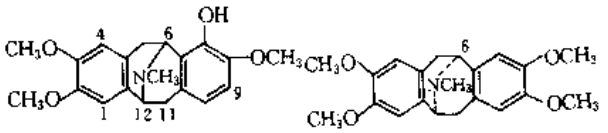
(**142**)

10.3.5. 帕文和异帕文生物碱

帕文(pavine)和异帕文(isopavine),又称粟碱和异粟碱,结构中含有八元环和七元环系。

(1) 坡替瑟林 坡替瑟林(platycerine)[38863-79-5](**143**),$C_{20}H_{23}NO_4$,分子量 346.39。为无定形半固体,得自罂粟科刺罂粟属(*Argemone* L.)植物。

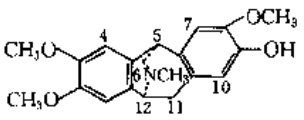
(2) 刺罂粟碱 刺罂粟碱(argemonine)[6901-16-2](**144**),$C_{21}H_{25}NO_4$,分子量 355.418。熔点 155.5～156.5℃,$[\alpha]_D^{20}$ −226°($CHCl_3$)。亦存在于刺罂粟属植物中。其结构由光谱数据鉴定,并与由罂粟碱(**118**)为原料经还原所得合成产物对照而确定[138]。



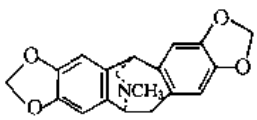
(**143**) (**144**)

(3) 唐松异帕文碱 唐松异帕文碱(thalisopavine)[18927-72-5](**145**),$C_{20}H_{23}NO_4$,分子量 341.39。熔点 211～212℃,$[\alpha]_D^{25}$ −210°($CHCl_3$)。来源于唐松草属植物 *Thalictrum dasycarpum* 的根。

(4) 裂叶罂粟碱 裂叶罂粟碱(reframidine)[21051-82-1](**146**),$C_{19}H_{17}NO_4$,分子量 323.33。熔点 223～235℃,$[\alpha]_D^{23}$ +123°±3°(CH_3OH)。得自裂叶罂粟属植物 *Roemeria refracta* 中。



(**145**)



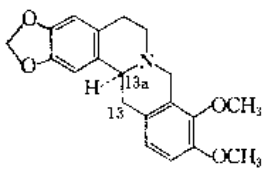
(**146**)

(**143**)、(**144**) 为帕文生物碱,(**145**)、(**146**) 为异帕文生物碱。

10.3.6. 原小檗碱型生物碱

原小檗碱(protoberberine)型生物碱是苄四氢异喹啉的衍生物,亦可视为由两个四氢异喹啉稠合而成。C 环经脱氢即转变为小檗碱型(berberine type)生物碱,则以季铵碱形式存在。它们的结构中常有 HO—、CH_3O—、—O—CH_2—O—等基团取代,一般取代在 C-2、C-3、C-9、C-10 或 C-10、C-11 位,少数在 C-1 位有取代,C-13 位有—CH_3 取代,也曾发现 D 环 C-10、C-11、C-12 三取代的化合物。

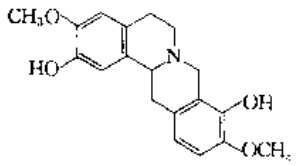
(1) 坎那定 坎那定(canadine)[522-97-4](**147**),$C_{20}H_{21}NO_4$,分子量 339.38。熔点 135℃,$[\alpha]_D$ −317°(CH_3OH)。来源于毛茛科植物北美黄连(*Hydrastis canadensis* L.)中,临床用作镇静剂,也有抗菌活性。



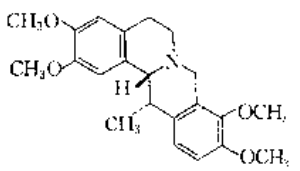
(**147**)

(2) 斯库来碱和紫堇碱 斯库来碱(scoulerine)[6451-73-6](**148**),$C_{19}H_{21}NO_4$,分子量 327.38。熔点

204℃，$[\alpha]_D^{26}$ −318°(CH_3OH)。紫堇碱(corydaline)[518-69-4](**149**)，$C_{22}H_{27}NO_4$，分子量 369.44。熔点 135℃，$[\alpha]_D^{20}$ +311°(EtOH)。均得自紫堇属植物 *Corydalis ambigus* 中[139]。(**149**) 有明显止痛作用，强度不及吗啡，并能兴奋子宫。



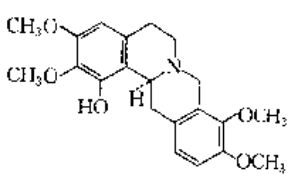
(148)



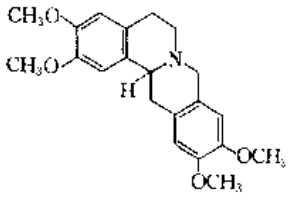
(149)

(3) 咖坡林　咖坡林(capaurine)[478-14-8](**150**)，$C_{21}H_{25}NO_5$，分子量 371.42。熔点 165～167℃，$[\alpha]_D^{28}$ −263°($CHCl_3$)。得自罂粟科深山紫堇(*C. pallida* Pers.)，有兴奋子宫作用。

(4) 番荔枝宁　番荔枝宁(xylopinine)[523-02-4](**151**)，$C_{21}H_{25}NO_4$，分子量 335.42。熔点 181～182℃，$[\alpha]_D^{15}$ −177.2°($CHCl_3$)。由防己科黄叶地不容(*Stephania viridiflavens* H. S. LO et M. yang)块根中分出。具有显著的镇痛和催眠作用[140]。



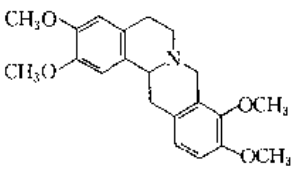
(150)



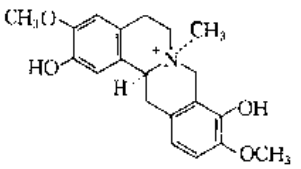
(151)

(5) 四氢掌叶防己碱　四氢掌叶防己碱(四氢巴马亭，tetrahydropalmatine)[10097-84-4](**152**)，$C_{21}H_{25}NO_4$，分子量 355.42。5,6,13,13a-四氢-2,3,9,10-四甲氧基-6*H*-二苯并[*a*,*g*]喹诺里嗪[5,6,13,13a-tetrahydro-2,3,9,10-tetramemethoxy-6*H*-dibenzo[*a*,*g*]quinolizine]。其消旋体称延胡索乙素(corydalis B)，熔点 148～149℃。由延胡索(*Crydalis vanhusuo* W. T. Wang)块茎中分出。有显著的镇痛、催眠、镇静及降血压作用。临床用来代替吗啡治疗内脏疾病的锐痛。其左旋体称为罗通定(颅通定，rotundine)，熔点 147℃，$[\alpha]_D^{20}$ −291°(95% EtOH)。可由防己科植物华千金藤又称山乌龟(*Stephania sinica* Diels)的根中分出。镇痛、催眠作用较延胡索乙素为强。

(6) 轮环藤酚碱　轮环藤酚碱(cyclanoline)[18556-27-9](**153**)，$C_{20}H_{24}NO_4^+$，分子量 342.41。氯化物熔点 214℃，$[\alpha]_D$ −116°(CH_3OH)。由千金藤属植物粉防己(*Stephania tetrandra* S. Moore)中提出。属原小檗碱型季铵生物碱，有松弛横纹肌和阻断神经节作用，临床试用作外科手术肌松剂。



(152)



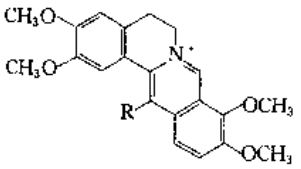
(153)

(7) 掌叶防己碱　掌叶防己碱(巴马亭，palmatine)[3486-67-7](**154**)，$C_{21}H_{22}NO_4^+$，分子量 352.42。5,6-二氢-2,3,9,10-四甲氧基二苯并[*a*,*g*]喹诺里嗪季铵碱(5,6-dihydro-2,3,9,10-tetramethoxydibenzo[*a*,*g*]quinolizinium)。其氯化物熔点 198～201℃(分解)。广泛存在于植物界，在防己科植物黄藤(*Fibraurea recisa* Pierre)中含量可达 4.5%。

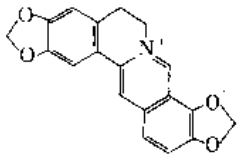
延胡索乙素在延胡索中含量很低，生产延胡索乙素不可能用延胡索为原料，生产上多采用黄藤为原料，先提取出掌叶防己碱，再经氢化反应，制得 *dl*-四氢掌叶防己碱(即延胡索乙素)。

(8) 去氢紫堇碱　去氢紫堇碱(dehydrocorydaline)[30045-16-0](**155**)，$C_{22}H_{23}NO_4^+$，分子量 365.41。游离碱熔点 165～167℃，碘化物熔点 245～246℃(分解)。多种延胡索块茎中均含有之。它能使冠状动脉扩张、阻力降低、血流量升高，认为是延胡索治疗冠心病的主要活性成分[141]。

(9) 黄连碱　黄连碱(coptisine)[3486-66-6](**156**)，$C_{19}H_{14}NO_4^+$，分子量 320.33。游离碱熔点 218℃，氯化物 300℃时也不熔。碘化物 280℃以上分解。得自毛茛科黄连(*Coptis chinensis* Franch)的根茎[142]，有抗菌活性。



(154) R = H
(155) R = CH_3



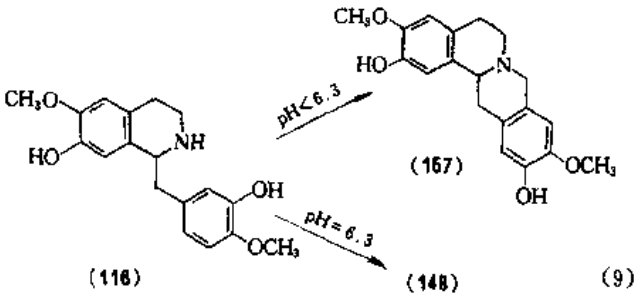
(156)

(10) 药根碱　药根碱(jatrorrhizine)[3621-38-3](**17**)，$C_{20}H_{20}NO_4^+$，分子量 338.39。5,6-二氢-3-羟基-2,9,10-三甲氧基二苯并[*a*,*g*]喹诺里嗪季铵碱(5,6-dihydro-3-hydroxy-2,9,10-trimethoxydibenzo[*a*,*g*]quinolizinium)。熔点 208～210℃(碘化物)，198～200℃(分解)(氯化物)。可由小檗属植物 *Berberis poiretii* Schneid. 等提得，对细菌、真菌都有抑制作用，抗菌谱广。

(11) 小檗碱　小檗碱(berberine)[2086-83-1](**18**)，$C_{20}H_{18}NO_4^+$，分子量 336.37。5,6-二氢-2,3-次甲二氧基-9,10-二甲氧基二苯并[*a*,*g*]喹诺里嗪季铵碱(5,6-dihydro-2,3-methylenedioxy-9,10-dimethoxydibenzo[*a*,

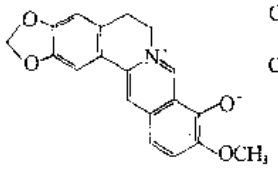
g]quinolizinium)。游离碱熔点145℃,碘化物熔点263~265℃(分解)。存在于黄柏(*Phellodendron amurense* Rupr.)的树皮、黄连(*Coptis chinensis* Franch.)根茎中。而制药工业提取小檗碱则以三颗针[小檗属(*Berberis*)植物]的根、根皮、茎皮为原料,也可人工合成制取[143,144]。临床上用其盐酸盐,对痢疾杆菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌引起的肠道感染、眼结膜炎、化脓性中耳炎等有效。近来还发现有降血糖和抗心律失常的作用,且与钾通道抑制有关[145]。

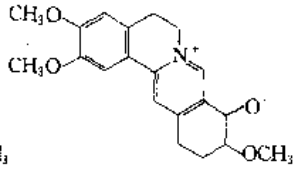
原小檗碱型生物碱合成可采用苄基四氢异喹啉和甲醛,经Pictet-Spengler反应环合制得。且其产物因反应条件而异。例如以网状番荔枝碱(reticuline)[485-19-8](**116**)为原料,在酸性条件下进行反应,产物以C-10、C-11取代为主,即可得到考瑞普明(coreximine)[483-45-4](**157**);若用缓冲液控制反应条件(pH=6.3),产物以C-9、C-10取代为主,即得到斯库来碱(**148**)。但如果在苄四氢异喹啉的苄基部分是两个—OCH_3取代,产物主要是C-10、C-11取代[146]。其反应如式(9)所示。



(9)

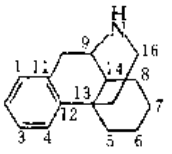
根据生物碱分子中有N—O—O三角结构和抗癌活性有关的报道[147],又考虑到内胺盐生物碱对P_{388}具有明显抑制作用[148],而将小檗碱(**18**)和掌叶防己碱(**153**)进行选择性去甲基反应,便成为具有N—O—O三角和内铵盐结构的9-去甲小檗碱(9-desmethylberberine,又称小檗红碱,berberubine)[17388-19-1](**158**)和9-去甲掌叶防己碱(9-desmethylpalmatine)(**159**),对小鼠艾氏腹水癌有明显疗效[149]。


(158)


(159)

10.3.7. 吗啡烷生物碱

吗啡烷(morphinane)型生物碱既属于苄基异喹啉的衍生物,又同时是菲的部分饱和衍生物。在菲环的C-9和C-13位连有乙胺键。

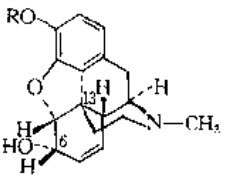

吗啡烷

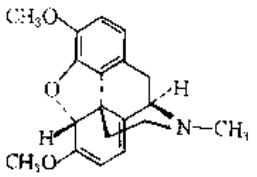
(1) 吗啡 吗啡(morphine)[57-27-2](**160**),$C_{17}H_{19}NO_3$,分子量285.33。(5α,6α)-7,8-二去氢-4,5-环氧-17-甲基吗啡烷-3,6-二醇[(5α,6α)-7,8-didehydro-4,5-epoxy-17-methylmorphinan-3,6-diol]。熔点254℃(分解),盐酸盐熔点200℃(分解),$[\alpha]_D^{25}$ −113.5°(H_2O)。是罂粟科植物罂粟(*Papaver somniferum* L.)果实液汁(阿片)中主要生物碱,有强大镇痛作用,同时有明显镇静作用。临床常用其盐酸盐于创伤、手术、烧伤等引起的剧痛。

吗啡具有多环结构,分子中含有5个手性碳原子,结构中C-5、C-6位两个氢是顺式排列,C-9和C-13乙胺链与C-4和C-5间氧桥是反式排列,C-14和C-9两个氢又是反式排列,即C-14氢和C-13桥链是顺式。因此证明结构式是很复杂的工作,已通过全合成确证了它的结构[150]。

(2) 可待因 可待因(codeine)[76-57-3](**161**),$C_{18}H_{21}NO_3$,分子量299.36。(5α,6α)-7,8-二去氢-4,5-环氧-3-甲氧基-17-甲基吗啡烷-6-醇[(5α,6α)-7,8-didehydro-4,5-epoxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6-ol]。熔点154~156℃,$[\alpha]_D^{15}$ −112°($CHCl_3$)。有强大的镇咳作用,常用其磷酸盐作镇咳药用。

(3) 蒂巴因 蒂巴因(thebaine)[115-37-7](**162**),$C_{19}H_{21}NO_3$,分子量311.37。6,7,8,14-四去氢-4,5-环氧-3,6-二甲氧基-17-甲基吗啡烷(6,7,8,14-tetradehydro-4,5-epoxy-3,6-dimethoxy-17-methylmorphinan)。熔点193℃,$[\alpha]_D^{25}$ −219°(EtOH)。有镇痛作用,但较吗啡弱,而毒性比吗啡大。

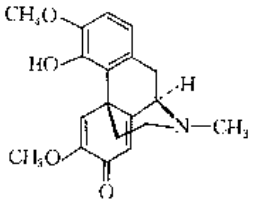

(160) R=H
(161) R=CH_3


(162)

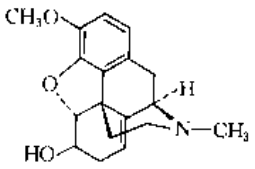
(4) 7-蒂巴因酮 7-蒂巴因酮(salutaridine)[1936-18-1](**163**),$C_{19}H_{21}NO_4$,分子量327.39。5,6,8,14-四去氢-4-羟基-3,6-二甲氧基-17-甲基吗啡烷-7-酮(5,6,8,14-tetradehydro-4-hydroxy-3,6-dimethoxy-17-methylmorphinan-7-one)。熔点197~198℃,$[\alpha]_D^{15}$ +114°(CH_3OH)。

(5) 尼奥品 尼奥品(neopine)[467-14-1](**164**),$C_{18}H_{21}NO_3$,分子量299.36。8,14-二去氢-4,5-环氧-3-甲

氧基-17-甲基吗啡烷-6-醇(8,14-didehydro-4,5-epoxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6-ol)。熔点 127.5℃，$[\alpha]_D^{23}$ -28°($CHCl_3$)。



(163)

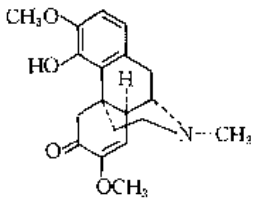


(164)

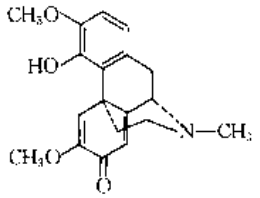
(161)～(164)均与吗啡同存于阿片中。

(6) 防己碱　防己碱(sinomenine)[115-53-7](165)，$C_{19}H_{23}NO_4$，分子量 329.38。(9α, 13α, 14α)-7, 8-二去氢-4-羟基-3,7-二甲氧基-17-甲基吗啡烷-6-酮[(9α, 13α, 14α)-7,8-didehydro-4-hydroxy-3,7-dimethoxy-17-methylmorphinan-6-one]。熔点 161℃，熔化后熔点又升到 182℃，$[\alpha]_D^{25}$ -71°(EtOH)。可由防己科植物风龙(清风藤)(*Sinomenium acutum* Rehd. et Wils.)的茎和根[151]以及蝙蝠葛(*Menispermum dauricum* DC.)的叶[152]中提得，具有镇痛作用，其盐酸盐用于治疗风湿性关节炎和神经痛。

(7) 清风藤碱　清风藤碱(sinoacutine)[4090-18-0](166)，$C_{19}H_{21}NO_4$，分子量 327.37。(9α,13α)-5,6,8,14-四去氢-4-羟基-3,6-二甲氧基-17-甲基吗啡烷-7-酮[(9α, 13α)-5, 6, 8, 14-tetradehydro-4-hydroxy-3, 6-dimethoxy-17-methylmorphinan-7-one]。熔点 198℃(202℃)，$[\alpha]_D^{32}$ -81.6℃。亦来源于风龙的茎和根。镇痛作用微弱，其碘化甲基季铵盐有一定的松弛横纹肌的作用。



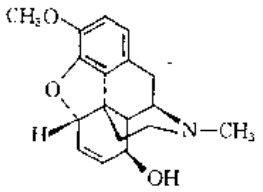
(165)



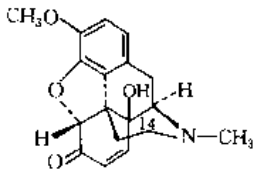
(166)

(8) 伪可待因　伪可待因(pseudocodeine)[466-96-6](167)，$C_{18}H_{21}NO_3$，分子量 299.36。熔点 181～182℃，$[\alpha]_D$ -96.6°。

(9) 14β-羟基可待因酮　14β-羟基可待因酮(14β-hydroxycodeinone)[508-54-3](168)，$C_{18}H_{19}NO_4$，分子量 313.34。5α-7,8-二去氢-4,5α-环氧-14β-羟基-3-甲氧基-17-甲基吗啡烷-6-酮(5α-7,8-didehydro-4,5α-epoxy-14β-hydroxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6-one)。熔点 275℃。其盐酸盐水合物($C_{18}H_{20}ClNO_4 \cdot H_2O$)，熔点 285～286℃，$[\alpha]_D^{26}$ -150°。由大红罂粟(*Papaver bracteatum*)果荚中分出的新生物碱[153]。

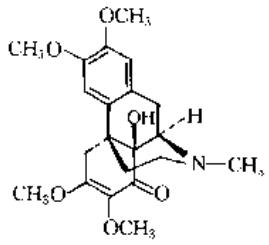


(167)



(168)

(10) 三茅香啡林　三茅香啡林(tridictyophylline)[52038-19-4](169)，$C_{21}H_{27}NO_6$，分子量 389.43。6,7-二去氢-14β-羟基-2,3,6,7-四甲氧基-17-甲基吗啡烷-8-酮(6,7-didehydro-14β-hydroxy-2,3,6,7-teramethoxy-17-methylmorphinan-8-one)。熔点 204℃(190℃后软化)，$[\alpha]_D^{28}$ +159°($CHCl_3$)。由 *Triclisia dictyophylla* Diels 中分出[154]，与(167)相同，均属于 14β-羟基吗啡烷衍生物。

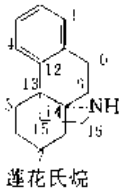


(169)

吗啡烷类生物碱与 1-苄异喹啉类生物碱，结构上相差比较远，但实际上相互间存在着密切的生源关系。可以降劳丹灵(norlaudanosoline)[4747-99-3](170)(属苄异喹啉类)为前体说明吗啡烷类生物碱生源演变过程，如图 7 所示。(160)、(161)、(163)均为吗啡烷类生物碱。

10.3.8.　莲花氏烷生物碱

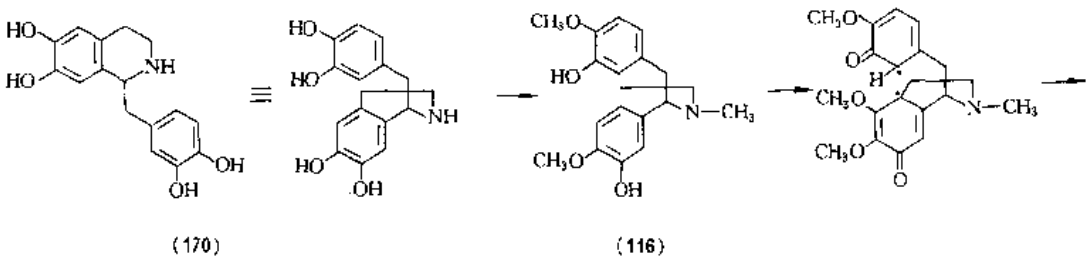
莲花氏烷(hasubanane)型生物碱结构和吗啡烷型生物碱很相似，亦是菲的部分饱和衍生物，只是乙胺链取代在 C-13 和 C-14 位，构成五元含氮杂环。



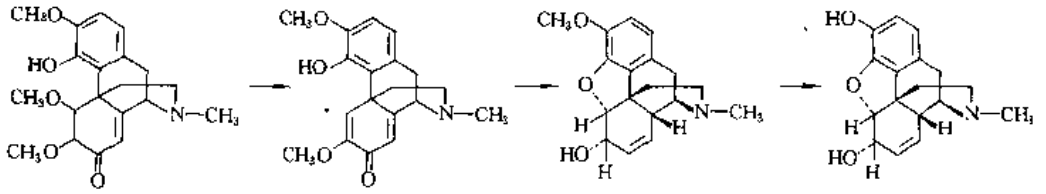
莲花氏烷

(1) 莲花氏碱　莲花氏碱(hasubanonine)[1805-85-2](171)，$C_{21}H_{27}NO_5$，分子量 373.43。7,8-二去氢-3,4,7,8-四甲氧基-17-甲基莲花氏烷-6-酮(7,8-didehydro-3,4,7,8-tetramethoxy-17-methylhasubanan-6-one)。熔点 116～117℃，$[\alpha]_D$ -219°(EtOH)。

(2) 高千金藤酚碱　高千金藤酚碱(homostephanoline)[2689-15-8](172)，$C_{20}H_{25}NO_5$，分子量 359.41。熔点 233℃，$[\alpha]_D$ -248°。

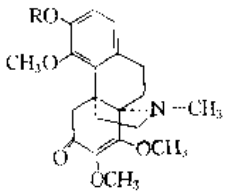


(170) (116)



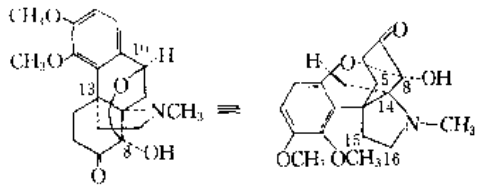
(163) (161) (160)

图 7 吗啡烷类生物碱生源途径



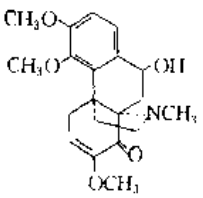
(171) R = CH_3
(172) R = H

(3) 间千金藤碱 间千金藤碱(metaphanine)[1805-86-3](**173**),$C_{19}H_{23}NO_5$,分子量 345.38。8,10-环氧-8-羟基-3,4-二甲氧基-17-甲基莲花氏烷-7-酮(8,10-epoxy-8-hydroxy-3,4-dimethoxy-17-methylhasubanan-7-one)。熔点 232℃,$[\alpha]_D$ 0°。



(173)

(4) 原间千金藤碱 原间千金藤碱(prometaphanine)[6858-85-1](**174**),$C_{20}H_{25}NO_5$,分子量 359.41。6,7-二去氢-10-羟基-3,4,7-三甲氧基-17-甲基莲花氏烷-8-酮(6,7-didehydro-10-hydroxy-3,4,7-trimethoxy-17-methylhasubanan-8-one)。熔点 207℃。



(174)

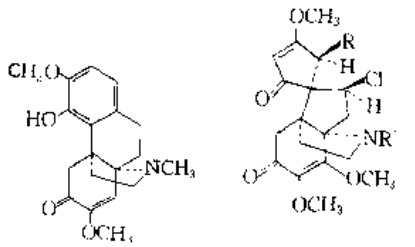
以上 4 种生物碱均由防己科植物千金藤(*Stephania japonica* Miers.)的根和茎中分出。

(5) 西法胺 西法胺(cepharamine)[15444-26-5](**175**),$C_{19}H_{23}NO_4$,分子量 329.38。熔点 186～187℃,$[\alpha]_D$ −248°。由头花千金藤(*Stephania cepharantha* Hayata)中分离得到。

(6) 短防己碱 短防己碱(acutumine)[17088-50-5](**176**),$C_{19}H_{24}ClNO_6$,分子量 397.85。熔点 238～240℃(分解),$[\alpha]_D$ −206°(py)。

(7) 短防己次碱 短防己次碱(acutumidine)[18145-26-1](**177**),$C_{18}H_{22}ClNO_6$,分子量 383.82。熔点 239～241℃,$[\alpha]_D$ −212°(py)。

(8) 去羟短防己碱 去羟短防己碱(acutuminine)[23512-32-5](**178**),$C_{19}H_{24}ClNO_5$,分子量 381.85。熔点 175～177℃,$[\alpha]_D$ −110°($CHCl_3$)。



(175)

(176) R = OH, R′ = CH_3
(177) R = OH, R′ = H
(178) R = H, R′ = CH_3

(**176**) 和 (**177**) 是由蝙蝠葛的根茎中分离得到,而 (**178**) 则由蝙蝠葛的叶子中分出[152]。这 3 种生物碱结构中含有螺原子,且有氯原子取代,这在自然界是不多见的。

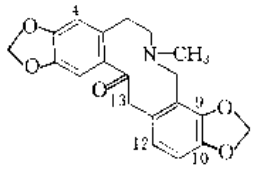
10.3.9. 普托品生物碱

普托品(protopine)型生物碱为含氮十元环衍生物,

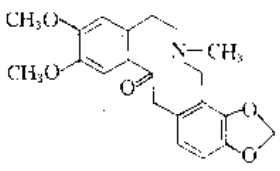
环外有一羰基，结构中无异喹啉环，不属于真正的异喹啉衍生物。但从生源角度，可能是由原小檗碱型生物碱中C—N键断裂而成。此类生物碱的结构、来源、光谱数据已有综述报道[155]。

(1) 普托品　普托品(protopine)[130-86-9](**179**)，$C_{20}H_{19}NO_5$，分子量353.36。熔点208℃。其碘甲烷盐熔点217℃(分解)。

(2) 隐品碱　隐品碱(cryptopine)[482-74-6](**180**)，$C_{21}H_{23}NO_5$，分子量369.40。熔点220～221℃。

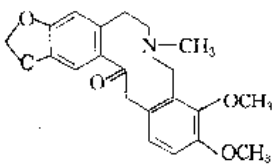


(179)



(180)

(3) 别隐品碱　别隐品碱(allocryptopine)[485-9-6](**181**)，$C_{21}H_{23}NO_5$，分子量369.40。熔点160～161℃。



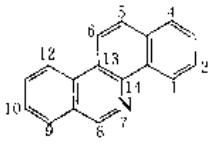
(181)

以上3个生物碱[(**179**)，(**180**)，(**181**)]都存在于白屈菜(*Chelidonium majus* L.)、延胡索、罂粟等植物中。普托品有止痛[156]、抗疟活性，小鼠腹腔注射70mg/kg，终止早期妊娠有效率100%[157]。别隐品碱有抗心律失常作用。

10.3.10.　菲啶类生物碱

自然界存在的菲啶(phenanthridine)类生物碱主要有吡咯菲啶(pyrro-phenanthridine)(10.5.介绍)和苯菲啶(benzo-phenanthridine)两类。

苯菲啶生物碱类具有4个并合环系，两端两个环(A，D环)为芳环，中间两个环(B，C环)为芳环或氢化环[158]。

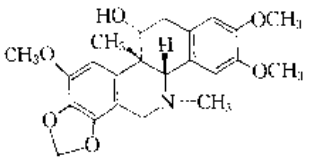


苯并菲啶

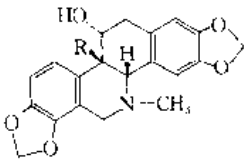
(1) 白元胡碱　白元胡碱(ambinine)(**182**)，$C_{23}H_{27}NO_6$，分子量413.45。熔点218～219℃，$[\alpha]_D^{29}$ −98°($CHCl_3$)。是由东北延胡索(*Corydalis ambigua*)中分离出的新生物碱，初步实验表明具有镇痛、镇静、解痉、体外抗癌作用[159]。

(2) 紫堇醇灵碱　紫堇醇灵碱(corynoline)[18797-70-0](**183**)，$C_{21}H_{21}NO_5$，分子量367.39。13-甲基白屈菜碱(13-methylchelidonine)。熔点218～219℃。亦由紫堇属植物中分出[160]，具有显著的镇静作用和抗钩端螺旋体的作用[161]。

(3) 白屈菜碱　白屈菜碱(chelidonine)[476-32-4](**184**)，$C_{20}H_{19}NO_5$，分子量353.36。熔点135～136℃，$[\alpha]_D^{22}$ +115°±3°(EtOH)。是白屈菜中的有效生物碱之一，对中枢神经系统有类似吗啡的作用，为麻醉性镇痛剂，并有解痉作用。



(182)



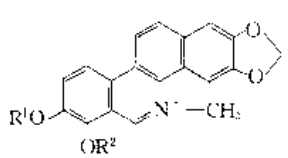
(183) R = CH_3
(184) R = H

(4) 白屈菜季铵碱　白屈菜季铵碱(白屈菜红碱，chelerythrine)[34316-15-9](**185**)，$C_{21}H_{18}NO_4^+$，分子量348.36。熔点250℃(含半分子水)或207℃(含1分子乙醇)。由白屈菜和罂粟科博落回[*Macleaya cordata*(Will) R. Br.]的全草中分得。有抗菌活性。

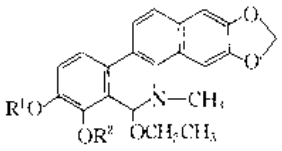
(5) 血根碱　血根碱(sanguinarine)[2447-54-3](**186**)，$C_{20}H_{14}NO_4^+$，分子量332.32。熔点242～243℃(分解)(游离碱)。来源于罂粟科植物美洲血根草(*Sanguinaria canadensis* L.)的根，白屈菜、博落回全草中也含有。具抗菌活性。

(6) 乙氧基白屈菜红碱　乙氧基白屈菜红碱(ethoxychelerythrine)(**187**)，$C_{23}H_{23}NO_5$，分子量393.42。熔点207～208℃。是白屈菜红碱的乙氧基加成物。来源于博落回果实[162]。有较好的抗菌抗炎活性，尤其对宫颈炎疗效显著，对宫颈癌、宫颈细胞间变及甲状腺肿瘤亦显示一定疗效。还发现有抑制谷丙转氨酶活性[163]。

(7) 乙氧基血根碱　乙氧基血根碱(ethoxy sanguinarine)(**188**)，$C_{22}H_{19}NO_5$，分子量377.38。熔点210～211℃。是血根碱的乙氧基加成物。亦来源于博落回果实。药理作用与(**187**)相似。



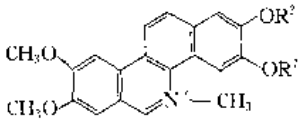
(185) R^1，R^2 = CH_3
(186) R^1，R^2 = —CH_2—



(187) R^1，R^2 = CH_3
(188) R^1，R^2 = —CH_2—

(8) 两面针碱　两面针碱(nitidine)[6872 57-7](**189**)，$C_{21}H_{18}NO_4^+$，分子量348.37。熔点215～218℃(分解)。其氯化物熔点274～275℃。

(9) 花椒宁碱 花椒宁碱(fagaronine)[41758-44-5](**190**),$C_{21}H_{20}NO_4^+$,分子量350.39。3-羟基-2,10,11-三甲氧基-7-甲基苯并[C]菲啶季铵碱(3-hydroxy-2,10,11-trimethoxy-7-methylbenzo[C]phenanthridinium)。熔点202℃和255℃。



(**189**) $R^1, R^2 = -CH_2-$
(**190**) $R^1 = CH_3$
$R^2 = H$

(**189**)、(**190**)均得自花椒属植物两面针(*zanthoxylum nitidum* DC.)中。(**189**)存在较为广泛,花椒属其他植物中亦有存在。二者及其合成类似物无抗菌或很少抗菌活性,但均具有抗癌活性。对小鼠淋巴细胞白血病P_{388}和小鼠淋巴样门血病L_{1210}均有显著活性[164],并认为花椒宁碱有希望作为临床使用的药物[165]。

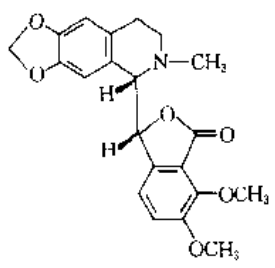
10.3.11. 苯酞异喹啉生物碱

这类生物碱可分为两类。

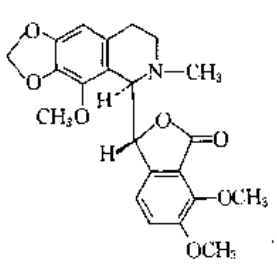
(1) 经典的苯酞异喹啉 (phthalide isoquinoline) 类 此类生物碱的结构特点是在异喹啉的C-1位取代邻羟甲基苯甲酸内酯,在C-6、C-7、C-4′、C-5′位有含氧取代基,C-8位少数有取代,C-1、C-9位为两个手性中心。具有光学活性,左旋、右旋、消旋的,赤式和苏式在自然界均有发现,没有立体化学专属性。

a. 北美黄连碱 (白毛茛碱, hydrastine)[118-08-1](**191**),$C_{21}H_{21}NO_6$,分子量383.39。熔点132℃,$[\alpha]_D^{20}$ −50°(EtOH)。其盐酸盐熔点116℃,$[\alpha]_D^{17}$ +127°(稀HCl)。来源于毛茛科植物白毛茛(*Hydrastis canadensis* L.)的根,有止血、防腐及散瞳作用。

b. 那可丁 那可丁(narcotine)[128-62-1](**192**),$C_{22}H_{23}NO_7$,分子量413.43。熔点176℃,$[\alpha]$ − 198°($CHCl_3$)。可由阿片中提取,具有与可待因相等的镇咳作用,且无成瘾性。



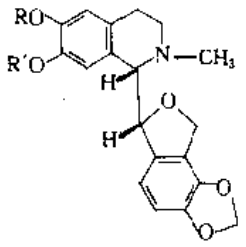
(**191**)



(**192**)

c. (+)-毕扣扣灵[比枯枯灵,(+)-bicuculline][485-49-4](**193**),$C_{20}H_{17}NO_6$,分子量367.34。熔点194～195℃,$[\alpha]_D$ +124°($CHCl_3$)。可由锥花黄堇(*Corydalis thyrsiflora* Prain)和土延胡(*C. humosa* Migo)块茎中分出[166]。具有兴奋子宫作用,还有异常强烈的致惊厥作用。

d. 紫堇明(corlumine)[485-55-8](**194**),$C_{21}H_{21}NO_6$,分子量383.39。熔点159～161℃,$[\alpha]_D$ +74°($CHCl_3$)。来源于锥花黄堇[166],有兴奋子宫作用。



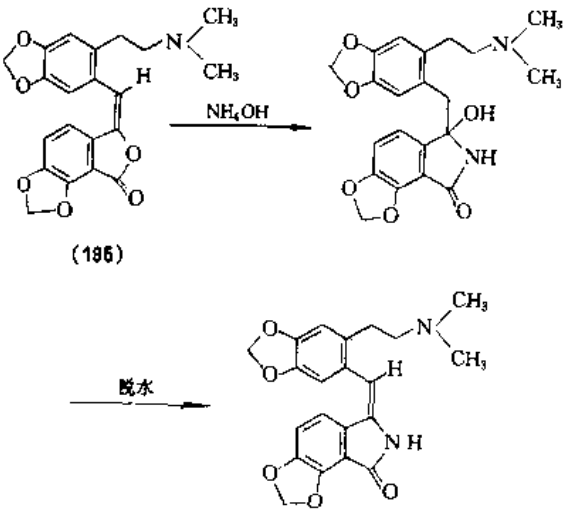
(**193**) R, R′ = —CH_2—
(**194**) R, R′ = CH_3—

(2) 裂环苯酞异喹啉类 裂环苯酞异喹啉类(secophthalide isoquinoline),在异喹啉中B环开裂,形成一个二甲氨基乙基侧链,同时具有烯内酯结构[167]。

a. 熬八米定 熬八米定(aobamidine)(**195**),$C_{21}H_{19}NO_6$,分子量381.37。熔点195～197℃。来源于紫堇属植物*C. ochotensis* var. raddeana。

b. 蓝堇胺 蓝堇胺(fumaramine)[59614-38-9](**196**),$C_{21}H_{20}N_2O_5$,分子量380.38。熔点223～224℃。可由球果紫堇属植物*Fumaria micrantha*和*F. schleicheri*中分出。

(**195**)和(**196**)虽均为裂环苯酞异喹啉类,但在(**195**)分子中具有烯内酯的结构,而在(**196**)分子中则含有烯内酰胺的结构。当将前者与氢氧化铵作用,反应可依式(10)进行,得到烯内酰胺类化合物,因此可以认为烯内酰胺类有可能是在提取过程形成的人工产物。



(**195**)

(10)

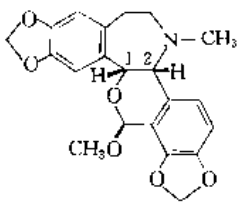
(**196**)

10.3.12. 丽春花烷生物碱

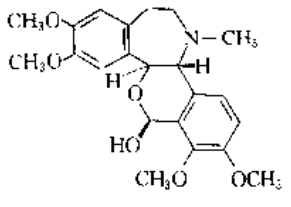
丽春花烷(rhoeadan)生物碱结构特点是B环为七元氮环，C环为环状半缩醛或缩醛，因为是由普托品类生物碱衍生而来，故C-7、C-8、C-12、C-13位常有氧取代基，而9位上都没有取代[168]。多分布于罂粟科罂粟属、绿绒蒿属（*Meconopsis*）植物。

(1) 丽春花定碱　丽春花定碱(rhoeadine)[2718-25-4](**197**)，$C_{21}H_{21}NO_6$，分子量383.38。熔点256～257℃，$[\alpha]_D^{19}$ +243°($CHCl_3$)。由罂粟属植物 *Papaver rhoeas* Linn. 中分离得到。

(2) 高山罂粟精宁　高山罂粟精宁(alpinigenine)[14028-91-2](**198**)，$C_{22}H_{27}NO_6$，分子量401.54。熔点193.5℃，$[\alpha]_D^{22}$ +286°(CH_3OH)。由 *Papaver alpinum* 中得到。

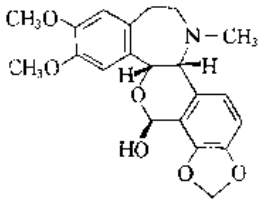


(197)



(198)

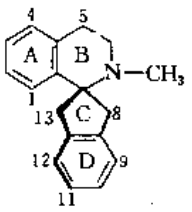
(3) 山罂粟碱　山罂粟碱(oreogenine)[6598-99-8](**199**)，$C_{21}H_{23}NO_6$，分子量385.40。其碘甲烷化合物熔点173～175℃，可由 *P. oreophilum* Rupr. 中获得。



(199)

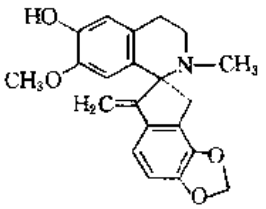
10.3.13. 螺苄异喹啉生物碱

螺苄异喹啉(spirobenzylisoquinoline)生物碱，由4个环组成，结构中C环和D环与A、B环不在同一平面，有一定的扭转，B环和C环共享一个螺碳原子。在A环C-2、C-3位和D环的C-9、C-10或C-11、C-12位常有羟基、甲氧基、次甲二氧基取代，C-13和C-8位常有羟基、甲氧基酮基取代，C-13位还可能有亚甲基取代。为了区分C-13和C-8位取代基立体位置，常用顺式和反式加以区别。顺式表示取代基与氮原子同边，反式则与A环同边。这类生物碱主要分布于紫堇属、球果紫堇属(*Fumaria*)和荷包牡丹属（*Dicentra*）植物中，生源上认为是由原小檗碱衍生而来[169]。



基本骨架

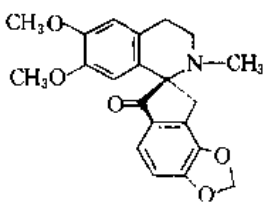
(1) 欧朝紫堇碱　欧朝紫堇碱(ochotensine)[4959-88-0](**200**)，$C_{21}H_{21}NO_4$，分子量351.38。熔点252℃，$[\alpha]_D^{21}$ +51.7°($CHCl_3$)。存在于紫堇属植物 *C. ochotensis* 和 *C. sibirica* Pers. 中。



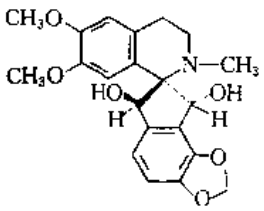
(200)

(2) 帝贝酮　帝贝酮(raddeanone)[59654-08-9](**201**)，$C_{21}H_{21}NO_6$，分子量383.38。熔点168～170℃，$[\alpha]_D^{20}$ 0°(CH_3OH)。来源于 *C. ochotensis* var. raddeana。

(3) 叶户索明　叶户索明(yenhusomine)[56435-41-7](**202**)，$C_{21}H_{23}NO_6$，分子量385.40。熔点127～128℃(分解)，$[\alpha]_D^{19}$ +48°(CH_3OH)。来源同(**201**)。



(201)



(202)

10.3.14. 刺桐生物碱

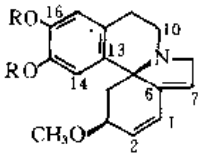
刺桐（*Erythrina*）生物碱[170]具有四环螺胺(tetracyclic spiroamine)结构，根据结构又分为二烯类、烷烯类和内酯类3类。

(1) 二烯类(dienoid)生物碱　结构中含有共轭双烯，此类生物碱除游离存在于植物体外，还可能成羧甲磺酸酯而存在于植物体。

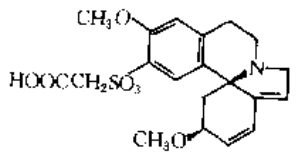
a. 刺桐品碱　刺桐品碱(erysopine)[545-68-6](**203**)，$C_{17}H_{19}NO_3$，分子量285.33。1,2,6,7-四去氢-3β-甲氧基刺桐烷-15,16-二醇(1,2,6,7-tetradehydro-3β-methoxyerythrinan-15,16-diol)。熔点241～243℃，$[\alpha]_D^{25}$ +265.2°(乙醇-甘油)。

b. 刺桐特灵碱 刺桐特灵碱(erysotrine)[27740-43-8](**204**),$C_{19}H_{23}NO_3$,分子量313.38。熔点95～97℃(游离碱),盐酸盐熔点206～208℃。

c. 刺桐硫文碱 刺桐硫文碱(erysothiovine)(**205**),$C_{20}H_{23}NO_7S$,分子量421.39。熔点187℃,$[\alpha]_D^{25}+208°$(EtOH)。



(**203**)R = H
(**204**)R = CH_3



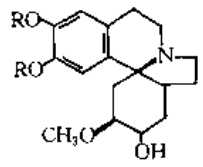
(**205**)

(2) 烷烯类(alkenoid) 此类生物碱结构中,只有C环含一个双键。

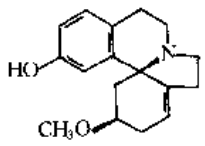
a. 刺桐替碱 刺桐替碱(erythratine)[5550-20-9](**206**),$C_{18}H_{21}NO_4$,分子量315.35。熔点170～170.5℃,$[\alpha]_D-145.5°$。

b. 刺桐匹替碱 刺桐匹替碱(erysopitine)[38739-04-7](**207**),$C_{17}H_{21}NO_4$,分子量303.34。熔点168～171℃,$[\alpha]_D^{25}+148°$。

c. 木防己碱 木防己碱(coculine)(**208**),$C_{17}H_{21}NO_2$,分子量271.35。(3β)-1,6-二去氢-3-甲氧基刺桐烷-15-醇[(3β)-1,6-didehydr-3-methoxyerythrinan-15-ol]。熔点217～218℃,$[\alpha]_D-271°$(CH_3OH)。



(**206**)R, R = —CH_2—
(**207**)R, R = CH_3



(**208**)

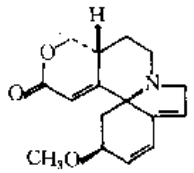
(3) 内酯类(lactones) 此类生物碱结构中,A环为δ-内酯,少数为γ-内酯。

a. α-刺桐定碱 α-刺桐定碱(α-erythroidine)[466-80-8](**209**),$C_{16}H_{19}NO_3$,分子量273.32。熔点58～60℃,$[\alpha]_D^{27}+136°$(H_2O)。

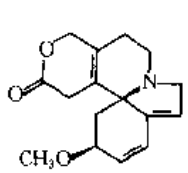
b. β-刺桐定碱 β-刺桐定碱(β-erythroidine)[466-81-9](**210**),$C_{16}H_{19}NO_3$,分子量273.32。熔点99.5～100℃,$[\alpha]_D^{25}+88.8°$。

c. 木防己里定碱 木防己里定碱(cocculolidine)[13497-04-6](**211**),$C_{15}H_{19}NO_3$,分子量261.31。熔点144～146℃,$[\alpha]_D^{25}+273°$($CHCl_3$)。

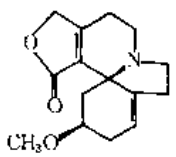
上述生物碱,除(**208**)、(**211**)分布于防己属植物,其余刺桐生物碱多分布于刺桐属植物,且多具有箭毒样作用。



(**209**)



(**210**)



(**211**)

10.3.15. 双苄异喹啉生物碱

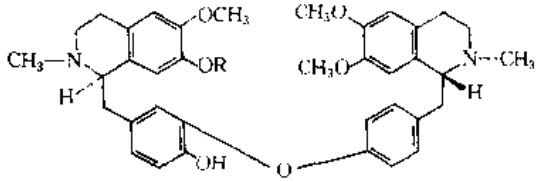
双苄异喹啉(dibenzylisoquinoline)生物碱是由两个苄异喹啉为单位通过醚键或次甲氧桥或直接由C—C键相连而成的二聚体,其中以醚键联接方式最多,结构中有两个手性中心。根据醚键的数目分为一个醚键、双醚键、三个醚键等。再有,如以异喹啉环为头,苄基为尾,则又有头头相连、头尾相连、尾尾相连等多种类型[171]。

(1) 具一个醚键

a. 尾尾相连

(a) 蝙蝠葛碱 蝙蝠葛碱(dauricine)[524-17-4](**212**),$C_{38}H_{44}N_2O_6$,分子量624.75。熔点115℃,$[\alpha]_D^{11}$ -139°(CH_3OH)。由防己科蝙蝠葛(*Menispermum dauricum* DC.)的藤茎、根茎中提得。具降压和解痉活性。

(b) 蝙蝠葛苏林碱 蝙蝠葛苏林碱(daurisoline)[70553-76-3](**213**),$C_{37}H_{42}N_2O_6$,分子量610.72。熔点96～102℃,$[\alpha]_D^{20}-129°$(CH_3OH)。亦来源于蝙蝠葛根茎,其溴甲基化物有肌松作用[172]。

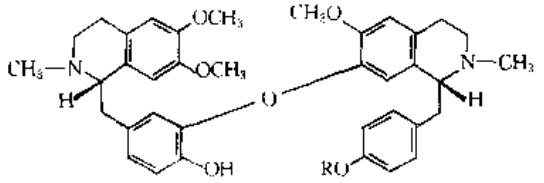


(**212**)R = CH_3
(**213**)R = H

b. 头尾相连

(a) 莲心碱 莲心碱(liensinine)[2586-96-1](**214**),$C_{37}H_{42}N_2O_6$,分子量610.72。熔点95～99℃,$[\alpha]_D^{30.6}$ +15.85°(丙酮)。提自睡莲科植物莲(*Nelumbo nucifera* Gaertn.)成熟种子的胚芽,具有短暂降压作用,但其季铵盐有强而持久的降压作用[173]。

(b) 甲基莲心碱 甲基莲心碱(neferine)[2292-16-2](**215**),$C_{38}H_{44}N_2O_6$,分子量624.74。熔点180～182℃。亦存于莲的种子胚芽中。

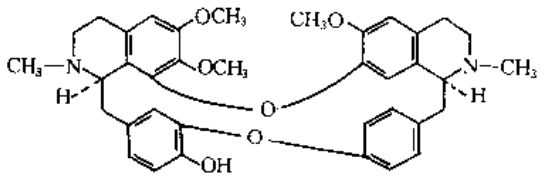


(**214**)R = H
(**215**)R = CH_3

(2) 具有双醚键

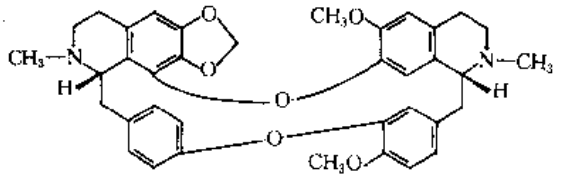
a. 头头相连和尾尾相连

(a) 小檗胺　小檗胺(berbamine)[478-61-5](**216**)，$C_{37}H_{40}N_2O_6$，分子量 608.71。6,6',7-三甲氧基-2,2'-二甲基小檗烷-12-醇(6,6',7-trimethoxy-2,2'-dimethylberbaman-12-ol)。熔点 197～210℃，$[\alpha]_D^{20}$ +114.6°($CHCl_3$)。存在于小檗属(*Berberis*)植物中。临床用于防治白细胞减少症[174]。并具有降压、抗心律失常、抗心肌缺血作用，对动物实验性矽肺有一定抑制作用。



(216)

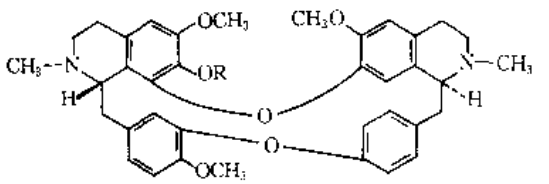
(b) 头花千金藤碱　头花千金藤碱(cepharanthine)[481-49-2](**217**)，$C_{37}H_{38}N_2O_6$，分子量 606.69。6',12'-dimethoxy-2,2'-dimethyl-6,7-[methylene bis (oxy)]oxyacanthan。熔点 145～155℃，$[\alpha]_D^{20}$ +277°($CHCl_3$)。来源于防己科头花千金藤(*Stephania cepharantha* Hayata)根。能促进白细胞增生，亦用于防治白细胞减少症[175]。



(217)

(c) 粉防己碱　粉防己碱(tetrandrine)[518-34-3](**218**)，$C_{38}H_{42}N_2O_6$，分子量 622.73。6,6',7,12-tetramethoxy-2,2'-dimethyl-1β-berbaman。熔点 217～218℃，$[\alpha]_D^{21}$ +241.38°($CHCl_3$)。由防己科植物粉防己(*Stephania tetrandra* S. Moore)根中分离得到。具有镇痛、抗炎、降压作用，临床主要用于治疗早期轻度高血压[176]。

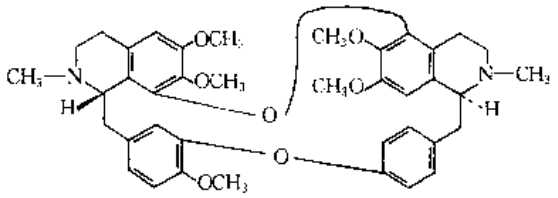
(d) 防己诺林碱　防己诺林碱(fangchinoline)[436-77-1](**219**)，$C_{37}H_{40}N_2O_6$，分子量 608.71。6,6',7,12-tetramethoxy-2,2'-dimethyl-1β-berbaman-7-ol。熔点 237～238℃，$[\alpha]_D^{25}$ +275°($CHCl_3$)。亦可由粉防己根中分出。药理作用与粉防己碱相似，但较弱。



(218) R = CH_3
(219) R = H

如将(**218**)或(**219**)于碱性条件下进行碘甲烷反应，在季铵化同时又进行了氧甲基化反应。因此二者得到同一产物——碘化二甲基粉防己碱，又称汉肌松(tetrandrine dimethiodide)，作为骨骼肌松弛药应用于临床[177]。

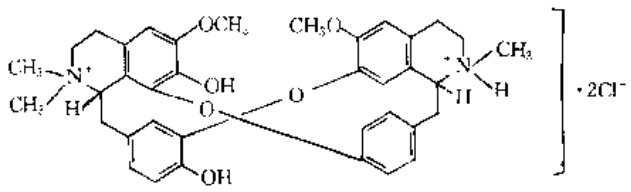
(e) 厚果唐松草次碱　厚果唐松草次碱(thalidasine)[16623-56-6](**220**)，$C_{39}H_{44}N_2O_7$，分子量 652.76。6,6',7,7',12-pentamethoxy-2,2'-dimethylthalidasan。熔点 105～107℃，$[\alpha]_D^{27}$ −70°(CH_3OH)。得自毛茛科厚果唐松草(*Thalictrum dasycarpum* Fisch.et Hall.)，亦存在于其他唐松草属植物中，有降压、抗菌和抗癌活性[178]。



(220)

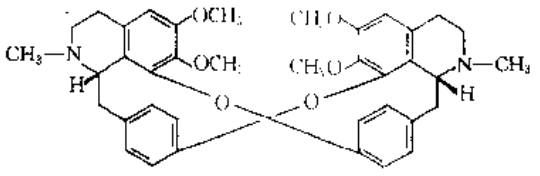
b. 头尾相连和头尾相连

(a) 氯化筒箭毒碱　氯化筒箭毒碱(tubocurarine chloride)[57-94-3](**221**)，$C_{37}H_{42}Cl_2N_2O_6$，分子量 681.66。7',12'-dihydroxy-6,6'-dimethoxy-2,2',2'-trimethyltubocuraranium chloride。熔点 274～275℃(分解)，$[\alpha]_D^{23}$ +219°(CH_3OH)。得自防己科植物南美木防己(*Chondrodendron tomentosum* Ruizet Pavon)。系非去极化型肌肉松弛剂，主要用于全身麻醉的辅助剂[179]。



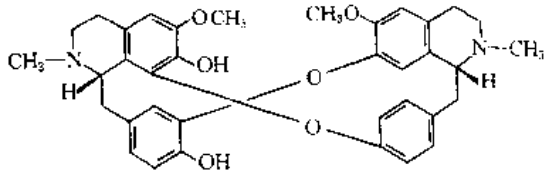
(221)

(b) 轮环藤碱　轮环藤碱(cycleanine)[518-94-5](**222**)，$C_{38}H_{42}N_2O_6$，分子量 622.71。熔点 268～271℃，$[\alpha]_D$ −20°($CHCl_3$)。由防己科轮环藤属植物(*Cyclea tonkinensis* Gagnep.)根及根茎中分出。对 HeLa 人体癌(HE)细胞有细胞毒活性，经季铵化得到溴化二甲基轮环藤碱(cycleanine dimethobromide)，为神经节阻断剂，并具明显的降压作用。用于手术麻醉期间控制血压[180]。



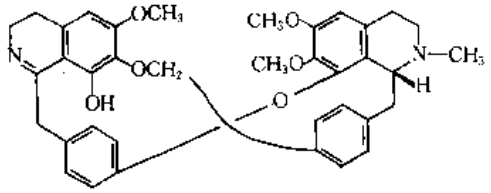
(222)

(c) 海牙亭 海牙亭(hayatine)[26057-51-2](**223**)，$C_{36}H_{38}N_2O_6$，分子量 594.68。(*dl*)-6,6′-dimethoxy-2,2′-dimethyl-1β-tubocuraran-7′, 12′-diol。熔点 303℃(分解)，甲基碘化物熔点 281℃(分解)。由防己科锡生藤(*Cissampelos pareira* L.)的根中分出。制成碘甲烷季铵盐，称为傣肌松(cissampelosine methiodide)，是一种肌肉松弛药，已用于临床[181]。



(223)

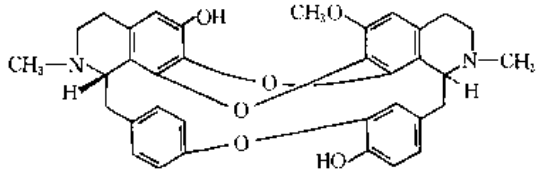
(d) 锡生藤新碱 锡生藤新碱(cissampareine)[32728-54-4](**224**)，$C_{37}H_{38}N_2O_6$，分子量 606.69。熔点 239～240℃(分解)，$[\alpha]_D^{26}$ −111°($CHCl_3$)。得自锡生藤全草。对人体鼻咽癌(KB)细胞有细胞毒活性[182]。



(224)

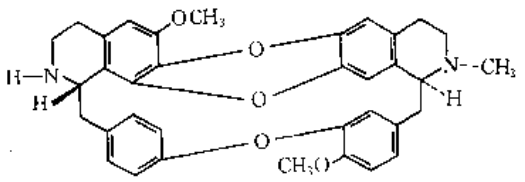
c. 具有3个醚键——头头相连、头头相连和尾尾相连

(a) 木防己宁碱 木防己宁碱(cocsulinine)[54370-90-0](**225**)，$C_{35}H_{34}N_2O_6$，分子量 578.64。7,8′-epoxy-6′-methoxy-2,2′-dimethyl-1′α-oxyacanthan-6,12′-diol。熔点 260～263℃，$[\alpha]_D$ +312°($CHCl_3$-CH_3OH)。得自防己科垂木防己(*Cocculus pendulus* Diels)的茎、叶。对人体鼻咽癌(KB)细胞有细胞毒活性[183]。



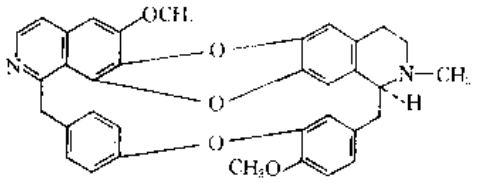
(225)

(b) 三叶木防己碱 三叶木防己碱(trilobine)[6138-73-4](**226**)，$C_{35}H_{34}N_2O_6$，分子量 562.64。6′,7-epoxy-6,12′-dimethoxy-2′-methyl-1′α-oxyacanthan。熔点 237℃，$[\alpha]_D$ +305°($CHCl_3$)。得自防己科植物木防己(*Cocculus trilobus* DC.)根。对 HeLa-S_3 细胞有很强的细胞毒活性，并有抗炎作用[184]。



(226)

(c) 三茅香碱 三茅香碱(trigillelimine)[52038-21-8](**227**)，$C_{35}H_{30}N_2O_6$，分子量 558.60。熔点 284℃(分解)。$[\alpha]_D^{25}$ −285.7°($CHCl_3$)。由三茅香属 *Triclisia dictyophylla* Diels 全植物中分出。是第一个在自然界发现、含有一个完全芳香化异喹啉环的二苯并二噁(dibenzo dioxin)生物碱[154]。



(227)

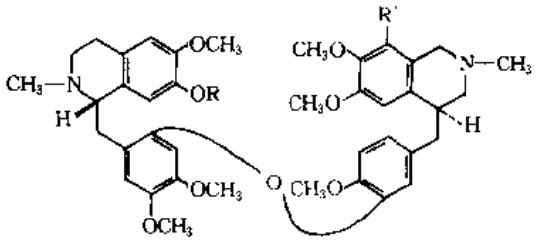
10.3.16. 苄异喹啉类与其他类型生物碱构成的双聚物

由1mol 苄异喹啉类生物碱与另1mol 其他类型生物碱构成的双聚物，尚可分为以下几类。

(1) 阿朴菲——苄异喹啉双聚物[185]

a. 厚果唐松草碱 厚果唐松草碱(thalicarpine)[5373-42-2](**228**)，$C_{41}H_{48}N_2O_8$，分子量 696.81。熔点 160～161℃，$[\alpha]_D^{25}$ +133°(CH_3OH)。来源于厚果唐松草根及其他唐松草属植物。抗癌作用显著，但临床观察时发现低于抗肿瘤有效剂量即出现严重毒性，主要是中枢神经系统和心血管毒性。此外尚具降压和抗菌活性。

b. 唐松草达宁 唐松草达宁(thaliadanine)[31199-54-9](**229**)，$C_{41}H_{48}N_2O_9$，分子量 712.81。系无定形固体，$[\alpha]_D^{26}$ +81°(CH_3OH)。来源于小唐松草(*Thalictrum minus* L. race B)根。有抗菌、降压活性。

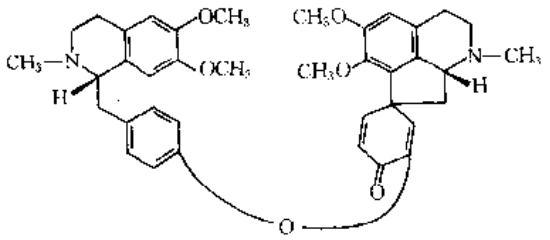


(228) R = CH_3, R′ = H
(229) R = H, R′ = OCH_3

(2) 原阿朴菲——苄异喹啉双聚物[186]

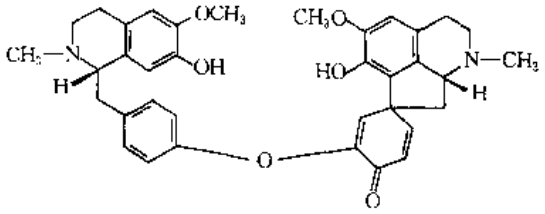
a. 巴基斯坦胺 巴基斯坦胺(pakistanamine)

[36506-66-8]（**230**），$C_{38}H_{42}N_2O_6$，分子量 622.73。无定形固体，$[\alpha]_D^{25}+20°$（CH_3OH）。由小檗属植物 *Berberis baluchistanica* 中提出。



(230)

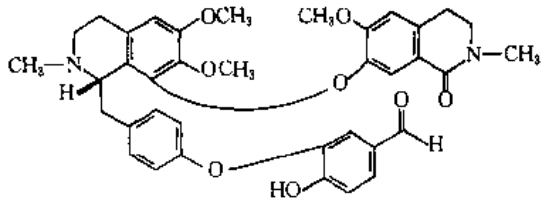
b. 表瓦代勃碱　表瓦代勃碱(epivaldiberine)(**231**)，$C_{36}H_{38}N_2O_6$，分子量 594.68。$[\alpha]_D^{25}+31°$(CH_3OH)。来源于小檗属植物 *B. valdiviana* 中。



(231)

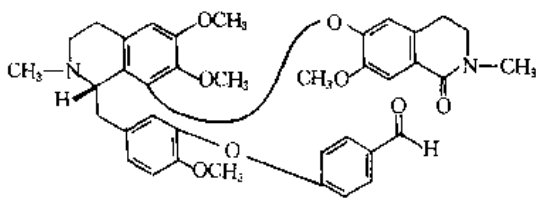
(3) 异喹啉酮——苄异喹啉双聚物[187]

a. 巴路奇胺　巴路奇胺(baluchistanamine)[55085-44-4](**232**)，$C_{37}H_{38}N_2O_8$，分子量 638.69。熔点 122～124℃，甲基化得甲醚化物熔点 105～108℃。系由小檗属植物 *B. baluchistanica* 中获得的。第一个苄异喹啉——异喹啉酮(isoquinolone)类生物碱。



(232)

b. 瑞沃卢酮　瑞沃卢酮(revolutinone)[74046-19-8](**233**)，$C_{38}H_{40}N_2O_8$，分子量 652.74。无定形固体，$[\alpha]_D^{28}$ $-10°$($CHCl_3$)，亦是一个苄异喹啉——异喹啉酮双聚生物碱。来源于唐松草属植物 *T. revolutum* DC.

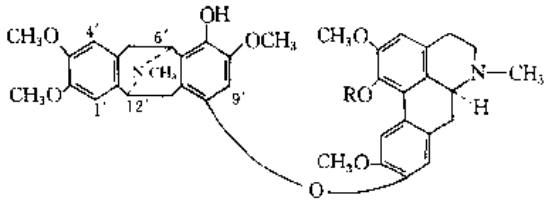


(233)

(4) 帕文-一阿朴菲双聚物[188]

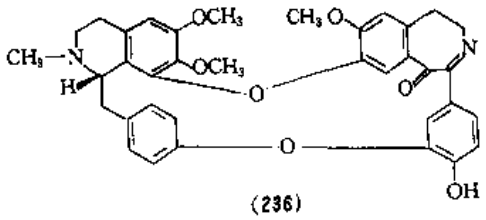
a. 宾夕栗碱　宾夕栗碱(pennsylpavine)[53416-82-3](**234**)，$C_{40}H_{44}N_2O_8$，分子量 680.76。熔点 122～123℃，$[\alpha]_D^{25}-174°$(CH_3OH)。来源于 *Thalictrum polygamum* Muhl. 中。

b. 宾夕巴夫碱　宾夕巴夫碱[(－)-pennsylpavoline][53416-83-4](**235**)，$C_{35}H_{42}N_2O_8$，分子量 666.74。熔点 145～146℃，$[\alpha]_D^{25}-246°$(CH_3OH)。来源同(**234**)。

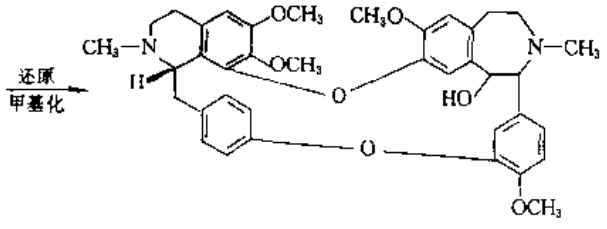


(234) R = CH_3
(235) R = H

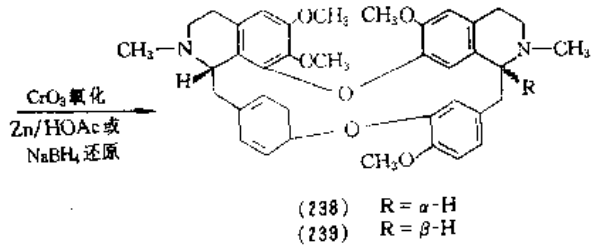
(5) 其他　千金藤新碱(stephinonine)[38835-79-9](**236**)，$C_{36}H_{34}N_2O_7$，分子量 606.64。熔点 244～245℃或 280℃(双晶)，$[\alpha]_D^{30}-28°$(py)。是得自千金藤(*Stephania japonica* Miers)中的一个新型生物碱[189]，是由 2-苯基-*S*-高四氢异喹啉与苄异喹啉构成的双聚物。当将本品还原并甲基化，即得 *N*,*O*-二甲基四氢千金藤新碱(*N*,*O*-dimethyltetrahydrostephinonine)(**237**)，再进一步经 CrO_3 氧化，并用 2mol/L HOAc 或 $NaBH_4$ 还原，最后得到双苄异喹啉生物碱，一对差向异构体，*O*-甲基瑞潘定碱(*O*-methylrepandine)(**238**)和 *O*-甲基尖刺碱(*O*-methyloxyacane)[1263-80-5](**239**)。通过这些反应，不仅进一步确证了结构，同时可了解千金藤新碱和双苄异喹啉生物碱的生源关系。反应如式(11)所示。



(236)



(237)



(11)

(238) R = α-H
(239) R = β-H

10.3.17. 苄基四氢异喹啉类生物碱的生源

(1) 苄基四氢异喹啉生物碱的生源 苄基四氢异喹啉生物碱是以酪氨酸 (tyrosine, **A**) 为前体，先氧化成多巴 (dopa, **B**)，再经氧化、脱羧反应，分别生成 3, 4-二羟基苯丙酮酸 (3, 4-dihydroxyphenylpyruvic acid, **C**) 和多巴胺 (dopamine, **D**)，然后 **C** 和 **D** 缩合、脱羧

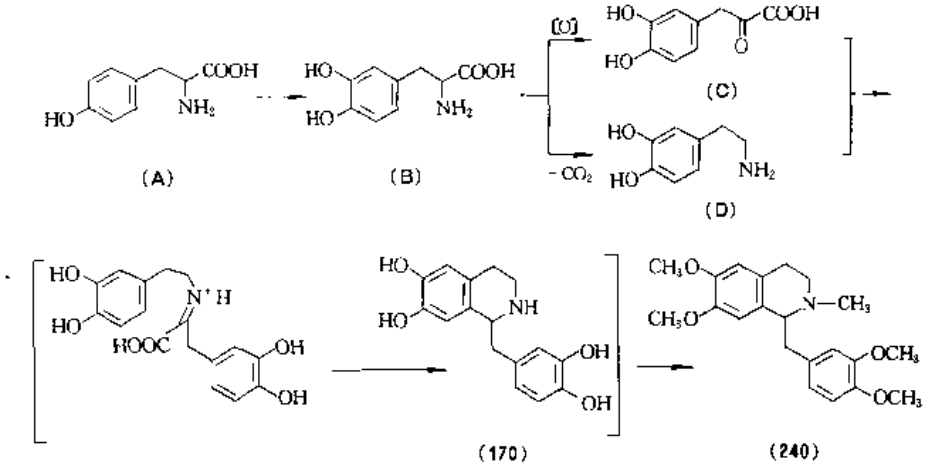


图 8 苄基四氢异喹啉生物碱的生源途径

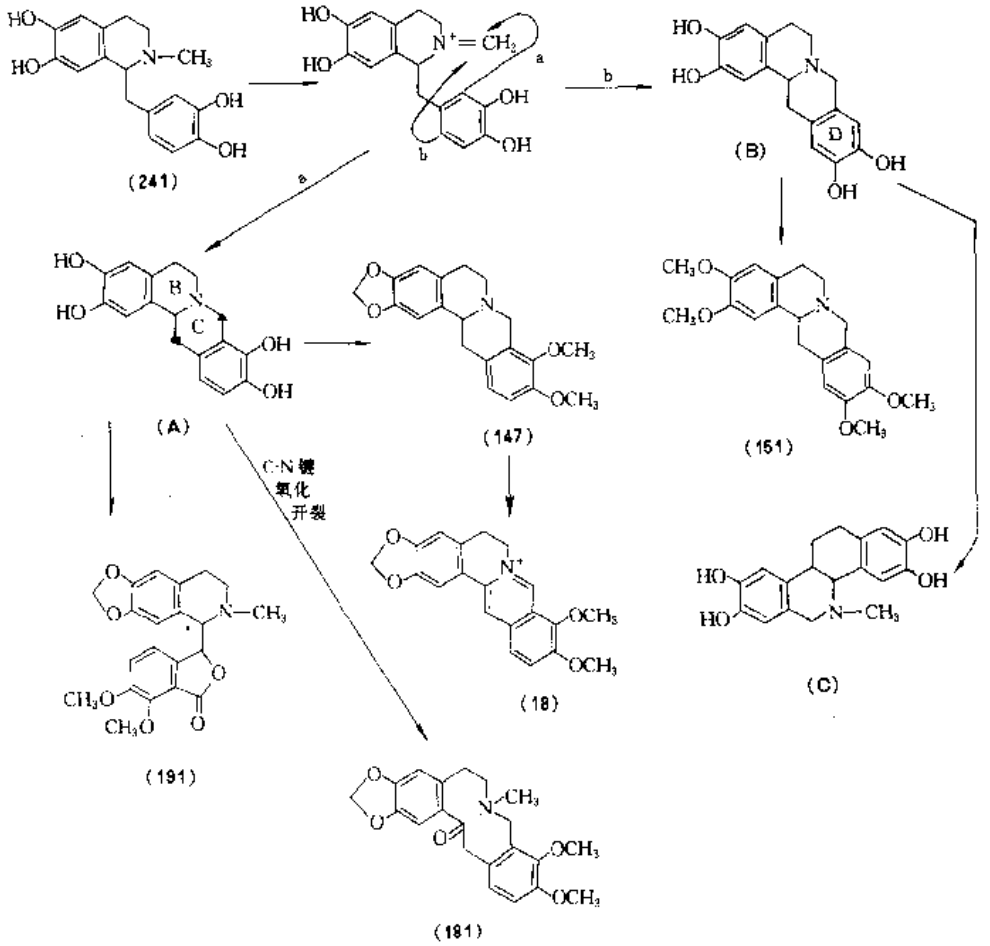


图 9 原小檗碱型与其他相关类型生物碱的生源途径

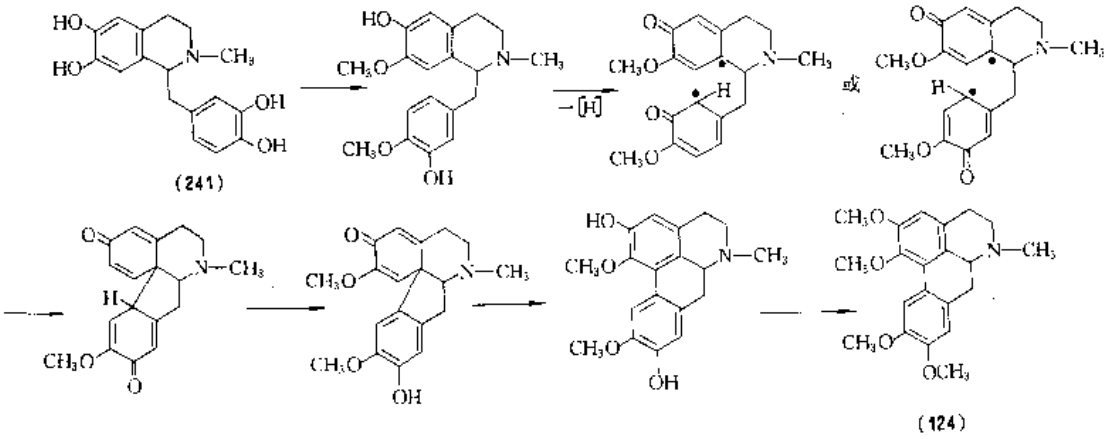


图 10　阿朴菲生物碱的生源途径

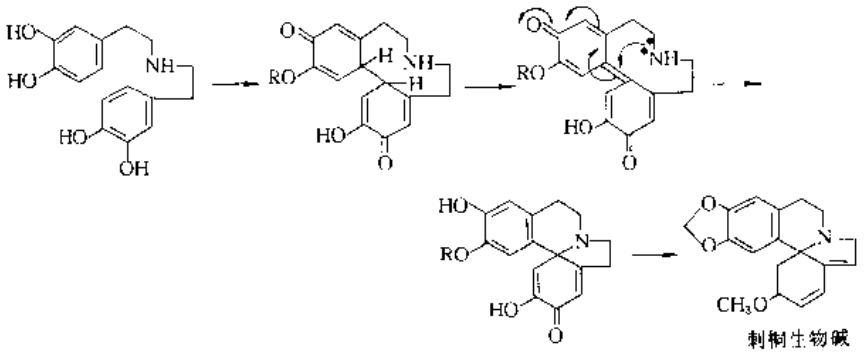


图 11　刺桐生物碱的生源途径

环化生成降劳丹灵（norlaudanosoline）[4747-99-3]（**170**），再甲基化生成劳丹辛（laudanosine）[2688-77-9]（**240**），是为苄四氢异喹啉型生物碱，其生源途径如图 8 所示。

（2）原小檗碱型与其他相关类型生物碱的生源　原小檗碱型生物碱生源，认为可由（**170**）为生源前体，经氮甲基化生成劳丹灵（laudanosoline）[485-33-6]（**241**），再形成亚胺盐，然后通过 a、b 两条途径环合，分别形成 D 环为 9、10 取代的原小檗碱型（**A**）以及 **D** 环为 10、11 取代的原小檗碱型（**B**）化合物，再分别由各种不同途径，如图 9 所示，形成各种骨架类型的生物碱，例如北美黄连碱（**191**）属苯酞异喹啉类，坎那定（**147**）、小檗碱（**18**）和番荔枝宁（**151**）属原小檗碱类，别隐品碱（**181**）属普托品类以及苯菲啶类（**C**）。

（3）阿朴菲生物碱的生源　阿朴菲生物碱生源，也是由（**241**）为前体，经自由基偶联，如图 10 所示途径，最后形成海罂粟碱（**124**）。

（4）刺桐生物碱的生源　刺桐生物碱生源途径如图 11 所示。

（5）双苄异喹啉生物碱的生源　此类生物碱的生源是由两个相同的或不相同的苄异喹啉生物碱，经酚氧化偶联产生醚氧键而成。

10.4.　苯乙基四氢异喹啉衍生物

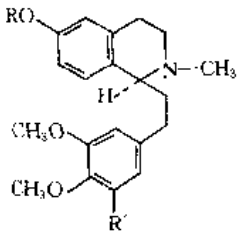
10.4.1.　简单苯乙基四氢异喹啉生物碱

简单苯乙基四氢异喹啉（simple phenylethyltetrahydroisoquinoline）生物碱为数不多，可以下面两个生物碱为例。

（1）奥特那明　奥特那明（autunamine）（**242**），$C_{26}H_{28}NO_4$，分子量 343.40。

（2）奥特姆那林　奥特姆那林（autumnaline）（**243**），

$C_{21}H_{27}NO_5$，分子量 373.43。熔点 166～168℃。来源于 *Colchicum cornigerum* Tackh. et Drar。



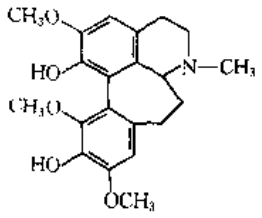
(242) R, R′ = H
(243) R = CH_3, R′ = OH

10.4.2. 高阿朴菲和高原阿朴菲生物碱

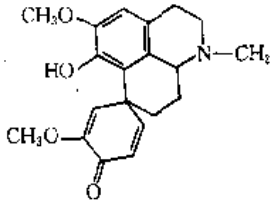
(1) 多花胺 多花胺(mulliflorамine)[22324-15-8](**244**)，$C_{21}H_{25}NO_5$，分子量 371.42。系高阿朴菲(homoaporphine)类生物碱。

(2) 苛丽酮 苛丽酮(kreysiginone)[17441-87-1](**245**)，$C_{20}H_{23}NO_4$，分子量 341.39。熔点 155℃和 194℃(分解)，系高原阿朴菲(homoproaporphine)类生物碱。

二者均来源于 *Kreysigia multiflora* Reichb.。



(244)



(245)

10.4.3. 秋水仙生物碱

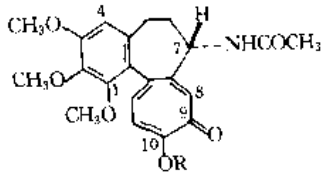
(1) 秋水仙碱 秋水仙碱(colchicine)[64-86-8](**246**)，$C_{22}H_{25}NO_6$，分子量 399.43。*N*-(5,6,7,9-tetrahydro-1,2,3,10-tetramethoxy-9-oxobenzo[a]heptalen-7-yl)acetamide。熔点 155～157℃，$[\alpha]_D^{17}$ −121°($CHCl_3$)。是环庚三烯酮醇衍生物。存在于百合科秋水仙(*Colchicum autumnale* L.)的球茎中，中国云南产丽江山慈姑(*Iphigenia indica* A. Gray)和嘉兰(*Gloriosa superba* L.)都含有较多量的秋水仙碱，可作为工业上生产秋水仙碱的原料[190]。

秋水仙碱对细胞的有丝分裂有明显的抑制作用，能抑制癌细胞的增生，但无选择性，故毒性大，临床用以治疗皮肤癌和乳腺癌。

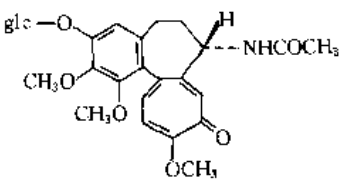
(2) 秋水仙甙 秋水仙甙(colchicoside)[477-29-2](**247**)，$C_{27}H_{33}NO_{11}$，分子量 547.54。熔点 215～218℃，$[\alpha]_D^{15}$ −360°(H_2O)。

(3) 秋水仙胺 秋水仙胺(colchamine)[477-30-5](**248**)，$C_{21}H_{25}NO_5$，分子量 371.42。熔点 186℃，$[\alpha]_D^{20}$ −129°($CHCl_3$)。

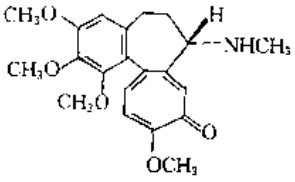
(4) 10-去甲秋水仙碱 10-去甲秋水仙碱(colchiceine)[477-27-0](**249**)，$C_{21}H_{23}NO_6$，分子量 385.40。熔点 178～179℃，$[\alpha]_D^{25}$ −255.1°($CHCl_3$)。



(246) R = CH_3
(249) R = H



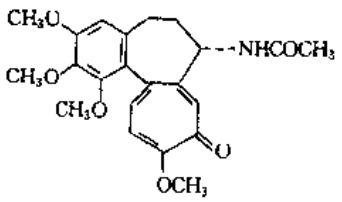
(247)



(248)

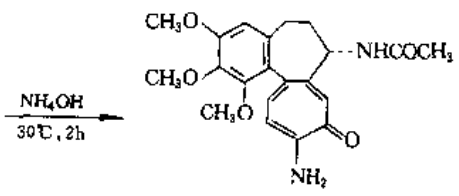
(**247**)～(**249**) 3种生物碱亦来源于秋水仙。秋水仙甙和秋水仙胺具有与秋水仙碱相同的药理作用，毒性较小，10-去甲秋水仙碱为痛风抑制剂。

为了提高秋水仙碱的治疗价值，将秋水仙碱(**246**)与 NH_4OH 反应，使其分子中—OCH_3 被—NH_2 取代，生成秋水仙酰胺(秋裂碱胺，colchicinamine)(**250**)，抗癌作用确切，且毒性大为降低[191]，如式 (12) 所示。



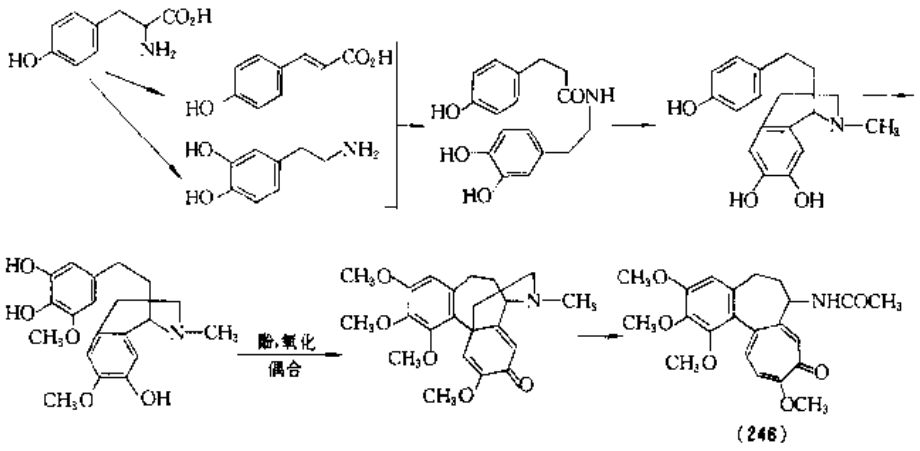
(246)

(12)



(250)

秋水仙碱的生源亦是以酪胺酸为前体，其生源演变途径如图 12 所示。



(246)

图 12　秋水仙碱生源途径

10.4.4.　高刺桐生物碱

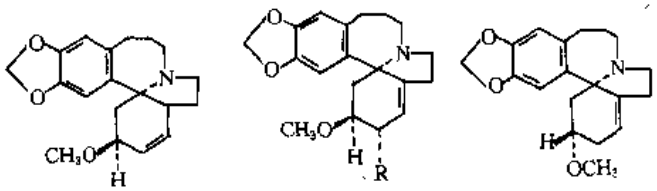
高刺桐 (homoerythrina) 生物碱系刺桐生物碱的同系物，主要得自百合科植物 *Schelhammera pedunculeta* F. Muell 中，在三尖杉科三尖杉属植物 *Cephalotaxus harringtonia* 中也有发现[192]。

(1) 谢汉莫次碱　谢汉莫次碱(schelhammeridine)[22373-00-8](**251**)，$C_{19}H_{23}NO_3$，分子量 313.38。熔点 118℃，$[\alpha]_D$ −108°($CHCl_3$)。

(2) 谢汉莫碱　谢汉莫碱(schelhammerine)[21030-71-7](**252**)，$C_{19}H_{23}NO_4$，分子量 329.38。熔点 173～174℃，$[\alpha]_D$ +186°($CHCl_3$)。

(3) 谢汉莫异次碱　谢汉莫异次碱(schelhammericine)[21030-78-4](**253**)，$C_{19}H_{23}NO_3$，分子量 313.38。熔点 76～77℃，$[\alpha]_D$ +122°($CHCl_3$)。

(4) 表谢汉莫异次碱　表谢汉莫异次碱(3-epischelhammericine)[24204-36-2](**254**)，$C_{19}H_{23}NO_3$，分子量 313.18。$[\alpha]_D$ +123°($CHCl_3$)。



(251)　　(252) R = OH　(253) R = H　　(254)

10.4.5.　三尖杉生物碱[193]

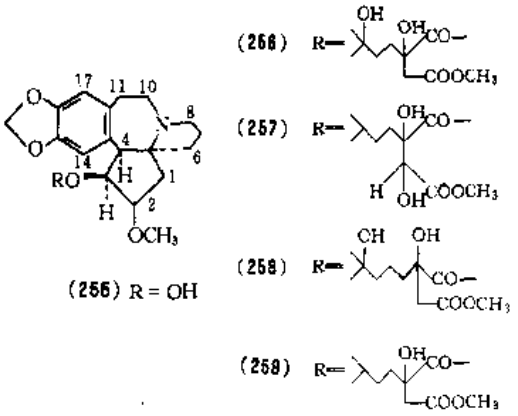
三尖杉 (cephalotaxus) 生物碱，是指存在于三尖杉科三尖杉属植物中，由三尖杉碱 (cephalotaxine)[24316-19-6](**255**)(熔点 136～137℃)为母核而衍生的一类酯类生物碱[194]。

(1) 三尖杉酯碱　三尖杉酯碱(harringtonine)[26833-85-2](**256**)，$C_{28}H_{37}NO_9$，分子量 531.58。熔点 73～75℃，$[\alpha]_D$ −104.6°($CHCl_3$)。

(2) 异三尖杉酯碱　异三尖杉酯碱(isoharringtonine)[26833-86-3](**257**)，$C_{28}H_{37}NO_9$，分子量 531.58。无定形固体，$[\alpha]_D$ −93°($CHCl_3$)。

(3) 高三尖杉酯碱　高三尖杉酯碱(homoharringtonine)[26833-87-4](**258**)，$C_{29}H_{39}NO_9$，分子量 545.61。熔点 144～146℃，$[\alpha]_D$ −119°($CHCl_3$)。

(4) 脱氧三尖杉酯碱　脱氧三尖杉酯碱(deoxyharringtonine)[36804-95-2](**259**)，$C_{28}H_{37}NO_8$，分子量 515.58。无定形固体，$[\alpha]_D^{20}$ −151°(EtOH)。



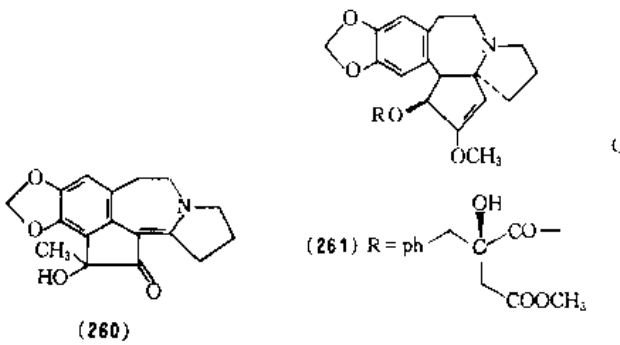
(255) R = OH　　(256)　(257)　(258)　(259)

这 4 个酯碱都是三尖杉属植物 *Cephalotaxus harringtonia* 中的主要成分[195]，具显著抗癌活性，对小鼠淋巴细胞白血病 P_{388} 有较高的抑制作用。其中 (**256**) 和 (**258**) 已用于临床，治疗急性非淋巴性白血病。但由于三尖杉等植物资源有限，酯类生物碱的含量又低，因此以三尖杉碱 (**255**) 为原料，采用半合成的方法制备酯类生物碱，供临床应用。三尖杉碱本身亦存在于植物体中，但无抗癌活性[196]。

(5) 海南粗榧新碱　海南粗榧新碱(hainanensine)[79233-02-6](**260**)，$C_{17}H_{17}NO_4$，分子量 299.31。熔点 240～244℃。由海南粗榧 (*C. hainanensis* L.) 的树皮中分出[197]，非酯类生物碱，只有微弱的抗癌活性。

(6) 新三尖杉酯碱 新三尖杉酯碱 (neoharringtonine) (**261**)，$C_{30}H_{33}NO_8$，分子量 535.22。为黄色油状物 $[\alpha]_D$ −101° ($CHCl_3$)。

(7) 脱水三尖杉酯碱 脱水三尖杉酯碱 (anhydroharringtonine) (**262**)，$C_{28}H_{35}NO_8$，分子量 513.24。为黄色油状物，$[\alpha]_D^{18}$ −94° ($CHCl_3$)。



(**261**)、(**262**)均由安徽产三尖杉(*C. fortunei* Hook. f.)中分得，体外试验，浓度为 1μg/mL 时，它们对小鼠白血病 P_{388} 抑制率与三尖杉酯碱(**256**)等同[198]。

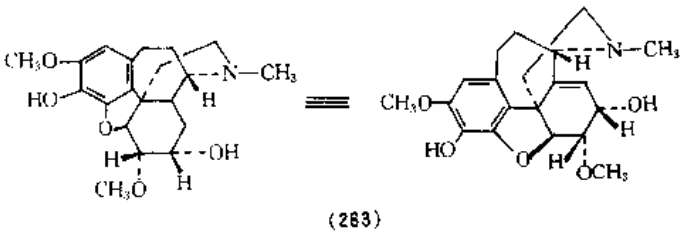
在三尖杉生物碱成分的研究中，除从植物科属亲缘关系扩大研究范围和半合成制备的研究外，并对海南粗榧新碱[199]和三尖杉酯碱的类似物进行了研究，对其结构进行了改造，初步讨论了构效的关系[200]。

三尖杉生物碱和高刺桐生物碱，结构上均属苯并氮杂䓬类衍生物，且同存于三尖杉属植物中，设想它们的生源途径如图 13 所示[192]。

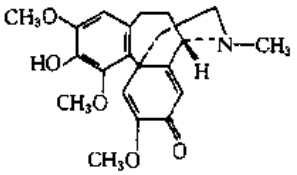
10.4.6. 高吗啡烷生物碱

高吗啡烷 (homomorphane) 生物碱，系吗啡烷生物碱的同系物。

(1) 苛丽宁 苛丽宁 (kreysiginine)[19741-86-7] (**263**)，$C_{20}H_{25}NO_5$，分子量 359.41。熔点 149℃，$[\alpha]_D^{24}$ +89°(EtOH)。来源于 *Kreysigia multiflora* Reichb。



(2) 安德鲁西碱 安德鲁西碱 (androcymbine) (**264**)，$C_{21}H_{25}NO_5$，分子量 371.42。来源于 *Androcymbium melanthoides* var，*strictia* Baker。



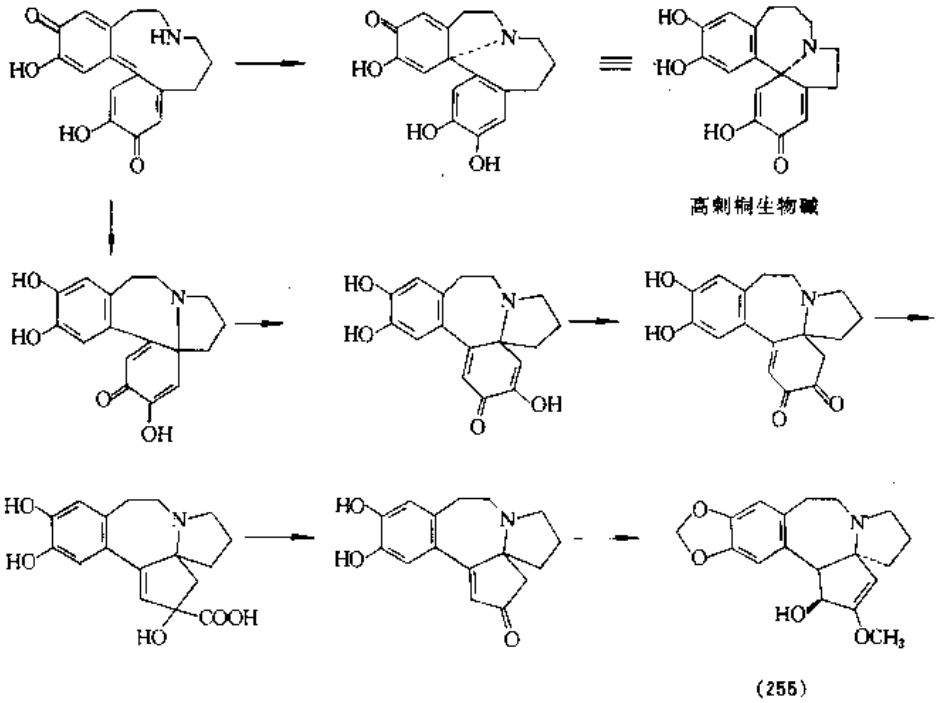
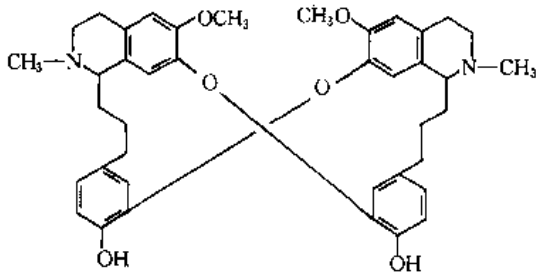


图 13 三尖杉生物碱和高刺桐生物碱生源途径

10.4.7.　双苯乙基异喹啉生物碱

双苯乙基异喹啉(bisphenethylisoquinoline)生物碱，是由 2 分子苯乙基异喹啉通过酚氧化偶合而形成[201]。如美兰替欧定（melanthioidine）［3085-28-3］（**265**），$C_{38}H_{42}N_2O_6$，分子量 622.73。熔点 142～144℃，$[\alpha]_D^{22}$ -63°（$CHCl_3$）。来源于 *Androcymbium melanthioides* 植物中。



(265)

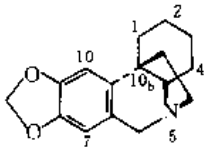
10.5.　苄基苯乙胺衍生物

苄基苯乙胺（benzylphenethylamine）类生物碱，主要来源于石蒜科石蒜属植物的鳞茎。此属植物品种多，在中国共有 7 种，资源较丰富，从中已分离出多种生物碱[6]，结构较为复杂，均系由乙桥菲啶环(ethanophenanthridine）衍生的。根据乙桥位置分为两大类。

10.5.1.　5,10b-乙桥菲啶衍生物

此类衍生物根据其基本骨架的立体构型，又归纳为两类[202]。

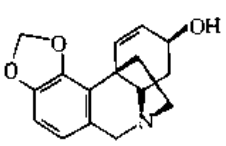
(1) 由(－)-文殊兰[(－)-crinane]为母核衍生的生物碱



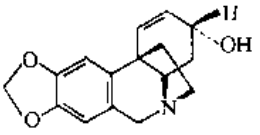
(－)-crinane

a. 坡危胺　坡危胺（powellamine）（**266**），$C_{16}H_{17}NO_3$，分子量 271.30。熔点 198～199℃，$[\alpha]_D^{24}$ +50°（$CHCl_3$）。由石蒜科文殊兰属植物 *Crinum powelli* var. *harlemense* 中得到。

b. 文殊兰碱　文殊兰碱[(－)-crinine][310-67-8]（**267**），$C_{16}H_{17}NO_3$，分子量 271.30。熔点 208～210℃，$[\alpha]_D^{22}$ -44°($CHCl_3$)。由文殊兰属植物 *C. moorer* Hook. 中获得。

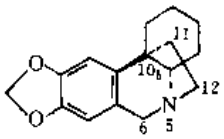


(268)



(267)

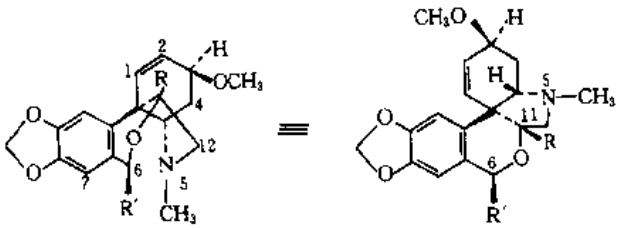
(2) 由(＋)-文殊兰[(＋)-crinane]为母核衍生的生物碱。



(＋)-crinane

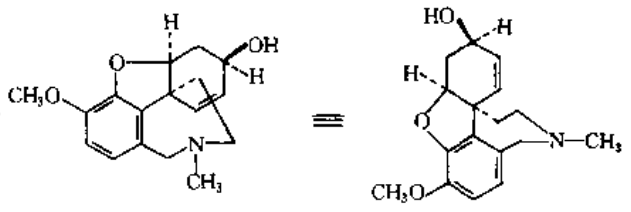
a. 多水仙碱　多花水仙碱(tazettine)[507-79-9]（**268**），$C_{18}H_{21}NO_5$，分子量 331.26。熔点 210～211℃，$[\alpha]_D^{25}$ +150.3°($CHCl_3$)。来源于石蒜科植物多花水仙(*Narcissus tazetta* L.)石蒜(*Lycoris radiata* Herb.)鳞茎。有拟胆碱样作用，并具抗吉田肉瘤的作用。

b. 漳州水仙碱　漳州水仙碱(pretazettine)[17322-84-8]（**269**），$C_{18}H_{21}NO_5$，分子量 331.26。无定形物，$[\alpha]_D^{24}$ +180°（$CHCl_3$）；盐酸盐，熔点 234～236℃，$[\alpha]_D^{24}$ +30.3°（H_2O）。本品盐基不稳定，放置逐渐转变成多花水花碱（**268**）。来源于多花水仙鳞茎。有抗癌作用。



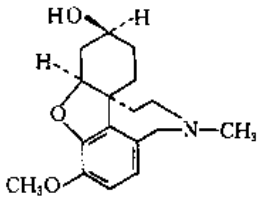
(**268**) R = OH, R′ = H
(**269**) R = H, R′ = OH

c. 加兰他敏　加兰他敏（galanthamine）[357-70-0]（**270**），$C_{17}H_{21}NO_3$，分子量 287.35。熔点 126～127℃，$[\alpha]_D^{20}$ -118.8°（EtOH）。可由石蒜鳞茎、黄花石蒜（*L. aurea* Herb.）鳞茎等植物中分离得到。为胆碱酯酶抑制剂，治疗小儿麻痹后遗症及重症肌无力等。



(270)

d. 石蒜胺 石蒜胺（二氢咖兰他敏，lycoramine）[21133-52-8]（**271**），$C_{17}H_{23}NO_3$，分子量289.36。熔点121℃，$[\alpha]_D^{22}$ −96.0°（EtOH）。亦可由石蒜鳞茎中提得。有抑制胆碱酯酶的作用，与（**270**）相比作用较弱，但对中枢M-及N-胆碱能受体的兴奋作用则比它强。



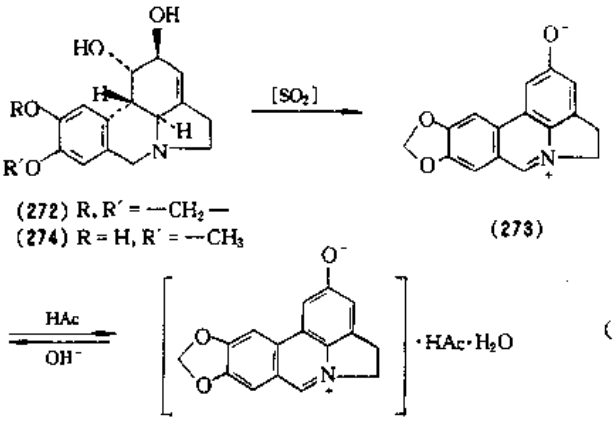
（271）

其中加兰他敏和石蒜胺是（+）-文殊兰裂环衍生物。

10.5.2. 4,5-乙桥菲啶衍生物

（1）石蒜碱 石蒜碱(lycorine)[476-28-8]（**272**），$C_{16}H_{17}NO_4$，分子量287.30。3,3*a*-二去氢石蒜烷-1*α*,2*β*-二醇(3,3*a*-didehydrolycoran-1*α*,2*β*-diol)。熔点275～280℃(分解)，$[\alpha]_D^{16}$ −129°(98% EtOH)。来源于石蒜鳞茎、水仙(*Narcissus tazetta* C. var. *chinensis* Roem.)等植物。有催吐、祛痰和抗阿米巴原虫的作用。前苏联用本品治疗急慢性气管炎和支气管扩张。

石蒜碱还具有一定的抗癌活性，其氧化产物如反应式（13）所示。石蒜碱内铵盐（氧化石蒜碱，oxylycorine）[2121-12-2]（**273**）具明显抗癌活性[203]，分子中具有N—O—O三角和内铵盐结构，是一新型抗癌成分。临床用于胃癌卵巢癌的治疗，亦可由波斯石蒜（*Ungernia minor*）中分离得到[149]。



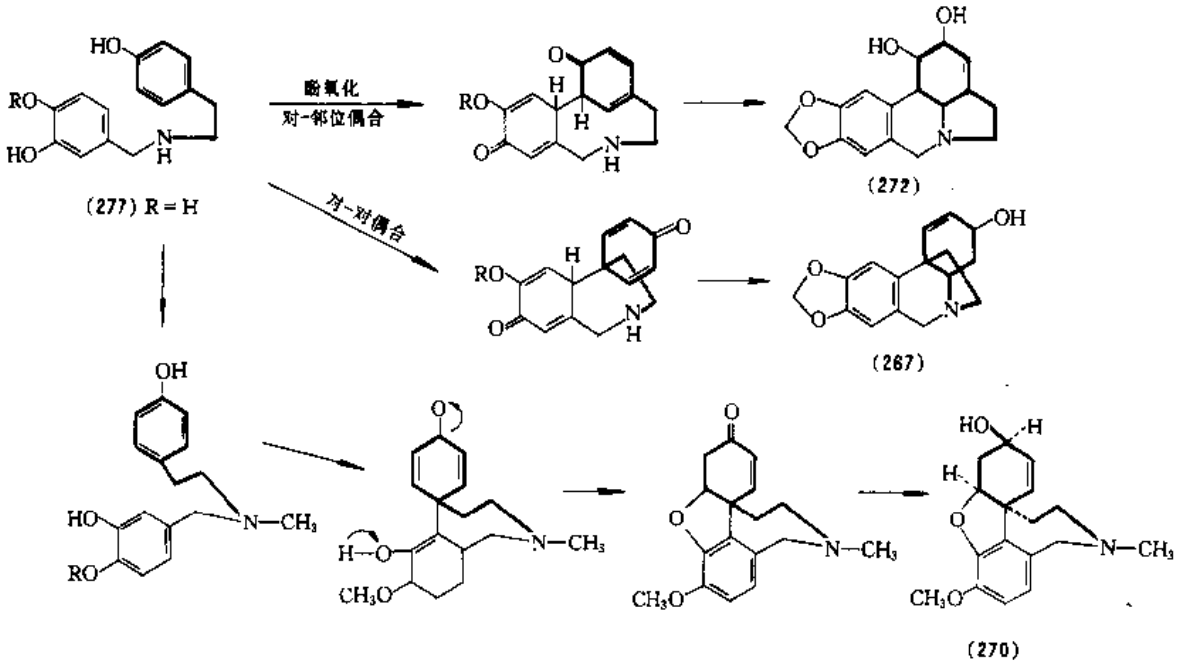
（272）R,R′ = —CH_2—
（274）R = H, R′ = —CH_3

（273）

（13）

（2）伪石蒜碱 伪石蒜碱(pseudolycorine)[29429-03-6]（**274**），$C_{16}H_{19}NO_4$，分子量289.31。3,3*a*-didehydro-9-methoxy-(1*α*, 2*β*)-galanthan-1, 2, 10-triol。熔点248℃，盐酸盐熔点268℃。由水仙、石蒜等植物提出。对大鼠癌肉瘤W-256有抑制作用[204]，并有一定抗病毒效果。

（3）石蒜裂碱 石蒜裂碱（石蒜宁碱，lycorenine）[477-19-0]（**275**），$C_{18}H_{23}NO_4$，分子量317.37。9,10-dimethoxy-1-methyl-7*α*-lycorenan-7-ol。熔点202℃，$[\alpha]_D^{22}$ +172.4°(EtOH)。来源于石蒜、黄花石蒜。具有降压作用。若将其结构中C-9位半缩醛羟基在盐酸作用下与一分子乙醇脱水转化成缩醛结构，生成9-乙氧基石蒜裂碱(9-ethoxylycorenine)（**276**）[事实上应称为9-乙基石蒜裂碱(9-ethyllycorenine)更为确切]，则其降压作用加强，有速效的特点。



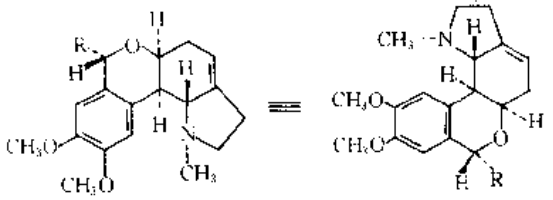
（277）R = H

（272）

（267）

（270）

图14 石蒜生物碱的生源途径



(275) R = OH
(276) R = OCH_2CH_3

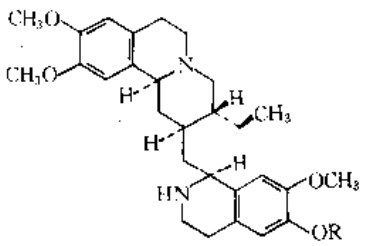
石蒜生物碱在生源上，认为是以苄基苯乙胺生物碱——降孤挺花定（norbelladine）[6053-00-5]（**277**）为前体，经不同的酚氧化偶合方式形成，因此属于苄苯乙胺衍生物，其生源途径如图 14 所示。

10.6. 吐根碱和其类似物

此类生物碱既是苯并喹诺里西啶衍生物，又是异喹啉衍生物。

（1）吐根碱　吐根碱（emetine）[483-18-1]（**278**），$C_{29}H_{40}N_2O_4$，分子量 480.63。6′,7′,10,11-tetramethoxyemetan。熔点 74℃，$[\alpha]_D^{20}$ −50°($CHCl_3$)。是茜草科植物吐根（*Uragoga ipecacuanha* Baill.）中的主要生物碱。临床用于急性阿米巴痢疾和肠外阿米巴病，能迅速控制临床症状，但达不到根治目的，对肝吸虫病和肺吸虫病亦有疗效。

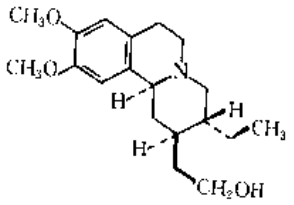
（2）吐根酚碱　吐根酚碱（cephaeline）[483-17-0]（**279**），$C_{28}H_{38}N_2O_4$，分子量 466.60。7′,10,11-trimethoxyemetan-6′-ol。熔点 115～116℃，$[\alpha]_D^{20}$ −43.4°($CHCl_3$)。来源于吐根，亦得自八角枫科植物拉马克八角枫（*Alangium lamarckii*）中。具有杀阿米巴原虫作用，用于治疗阿米巴病，副作用比吐根碱更大，恶心、呕吐更为显著。



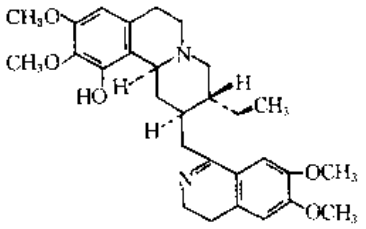
(278) R = CH_3
(279) R = H

（3）二氢原吐根碱　二氢原吐根碱（dihydroprotoemetine）[7344-78-7]（**280**），$C_{19}H_{29}NO_3$，分子量 319.43。熔点 199～200℃（过氯酸盐）。

（4）八角枫碱　八角枫碱（alangicine）[16531-04-9]（**281**），$C_{29}H_{38}N_2O_5$，分子量 494.61。熔点 147～148℃，$[\alpha]_D$ +64.1°(CH_3OH)。

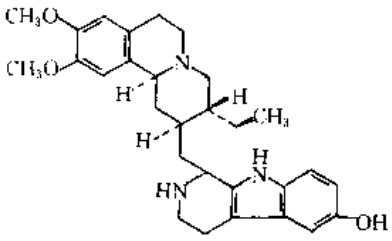


(280)



(281)

（5）土布洛生　土布洛生（tubulosine）[2632-29-3]（**282**），$C_{29}H_{37}N_3O_3$，分子量 475.61。熔点 259～261℃，$[\alpha]_D^{24}$ −65.9°(py)。



(282)

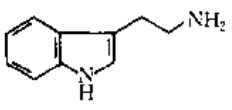
11. 来源于色氨酸的生物碱

此类生物碱又称吲哚类生物碱，是一类化学结构复杂、生理活性多样、颇受重视的生物碱，是寻找生物活性物质的重要来源。

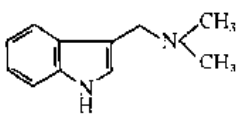
11.1. 简单吲哚衍生物

（1）色胺　色胺（tryptamine）[61-54-1]（**283**），$C_{10}H_{12}N_2$，分子量 160.21。2-(3-吲哚)乙胺[2-(3-indolyl)ethylamine]。熔点 118℃。是色氨酸（tryptophan）脱羧产物，金合欢（*Acacia farnesiane* Willd.）的茎皮中含有。

（2）芦竹碱　芦竹碱（禾草碱，gramine）[87-52-5]（**284**），$C_{11}H_{14}N_2$，分子量 174.24。3-(*N*,*N*-二甲基氨甲基)吲哚[3-(*N*,*N*-dimethylaminomethyl)indole]。熔点 138～139℃。来源于芦竹（*Arundo donax* L.），有弱的拟胆碱或抗肾上腺素作用。

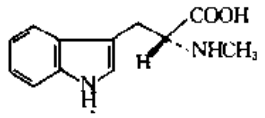


(283)



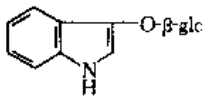
(284)

(3) 相思豆碱 相思豆碱 (abrine) [526-31-8] (**285**)，$C_{12}H_{14}N_2O_2$，分子量 218.25。α-甲胺-β-(3-吲哚)丙酸 [α-methylamino-β-(3-indole) propionic acid]，熔点 297℃ (分解)，$[\alpha]_D^{25}+46°$ (0.5mol/L HCl)[204]。存在于相思子 (*Abrus precatorius* L.) 种子和鸡骨草 (*A. cantoniensis* Hance) 全草中，腹腔注射能降低小鼠肩部由葡萄球菌毒素引起的炎症反应。



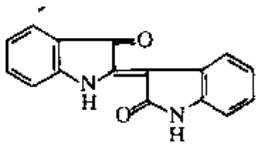
(**285**)

(4) 靛青甙 靛青甙 (indican) [487-60-5] (**286**)，$C_{14}H_{17}NO_6$，分子量 295.28。3-吲哚-β-D-吡喃葡萄糖甙 (indol-3-yl-β-D-glucopyranoside)。熔点 180℃(无水物)，$[\alpha]_D^{15}-66.17°$ (H_2O)，有抗病毒活性。



(**286**)

(5) 靛玉红 靛玉红 (indirubin) [479-41-4] (**287**)，$C_{16}H_{10}N_2O_2$，分子量 262.26。熔点 356～358℃，可升华。临床用于治疗慢性粒细胞白血病[100]，与 (**286**) 一样均可由中药青黛中提出。

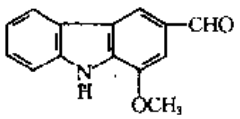


(**287**)

11.2. 咔唑衍生物

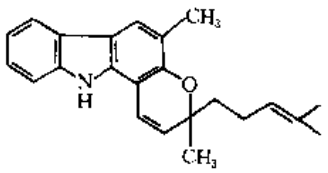
由印度产的芸香科九里香属植物 (*Murraya Koenigii* Spreng) 叶中曾分离出多种生物碱，属咔唑 (carbazole) 即苯并吲哚的衍生物。

(1) 九里香碱 九里香碱 (murrayanine) [723-97-7] (**288**)。熔点 168℃。



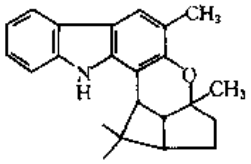
(**288**)

(2) 马汉九里香碱 马汉九里香碱 (mahanimbine) [21104-28-9] (**289**)。熔点 94～95℃，$[\alpha]_D+52°$ ($CHCl_3$)。



(**289**)

(3) 双环马汉九里香碱 双环马汉九里香碱 (bicyclomahanimbine) [31077-94-8] (**290**)。熔点 145℃，$[\alpha]_D-1.23°$ ($CHCl_3$)。

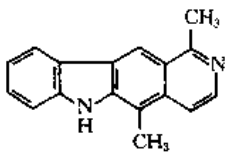


(**290**)

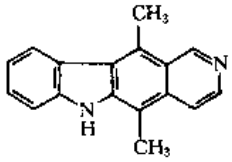
(**289**) 和 (**290**) 又属于吡喃咔唑 (pyranocarbazole) 类衍生物。

(4) 奥里发新 奥里发新 (olivacine) [484-49-1] (**291**)[205]，$C_{17}H_{14}N_2$，分子量 246.30。熔点 317～325℃。来源于夹竹桃科白坚木属植物 *Aspidosperma olivaceum* Mull. Arg.[206]。

(5) 玫瑰树碱 玫瑰树碱 (ellipticine) [519-23-3] (**292**)，$C_{17}H_{14}N_2$，分子量 246.30。熔点 311～315℃ (分解)。来源于玫瑰树属植物 *Ochrosia elliptica* Labill.。



(**291**)



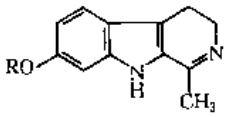
(**292**)

(**291**) 和 (**292**) 则属于吡啶咔唑 (pyridocarbazole) 类衍生物，二者互为异构体，均具有抗癌活性[207,126]。

11.3. 咔啉衍生物

(1) 骆驼蓬碱 骆驼蓬碱 (harmaline) [304-21-2] (**293**)，$C_{13}H_{14}N_2O$，分子量 214.26。熔点 229～231℃。

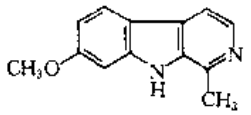
(2) 去甲骆驼蓬碱 去甲骆驼蓬碱 (harmalol) [525-57-5] (**294**)，$C_{12}H_{12}N_2O$，分子量 200.24。熔点 212℃ (分解) (无水物)。



(**293**) R = CH_3
(**294**) R = H

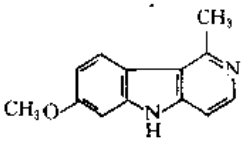
(3) 去氢骆驼蓬碱 去氢骆驼蓬碱 (harmine) [442-

51-3]（**295**），$C_{13}H_{12}N_2O$，分子量 212.24。1-甲基-7-甲氧基-β-咔啉（1-methyl-7-methoxy-β-carboline）。熔点 261℃（分解），升华。



（295）

（4）γ-去氢骆驼蓬碱（γ-harmine）（**296**），$C_{13}H_{12}N_2O$，分子量 212.24，4-甲基-7-甲氧基-γ-咔啉（4-methyl-7-methoxy-γ-carboline）。熔点 238～240℃（分解）。

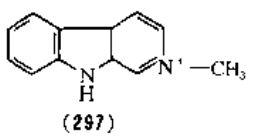


（296）

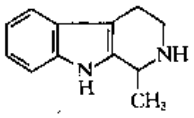
这 4 种生物碱均可由蒺藜科植物骆驼蓬（*Peganum harmala* L.）的种子中提出，系咔啉（carboline）类生物碱，具有显著的抗辐射作用[208]。其中（**293**）和（**295**）曾用作中枢神经兴奋药，（**293**）和（**296**）还有单胺氧化酶抑制作用。

（5）美诺宁 F　美诺宁 F（melinonine F）[6801-22-5]（**297**），$C_{12}H_{13}N_2^+$，分子量 185.24。是咔啉类的季铵碱，其氯化物熔点 288℃（分解），苦味酸盐熔点＞233℃（分解）。来源于马钱属植物 *Strychnos melinoniana* Baill. 中，具抗癌活性。

（6）胡颓子碱　胡颓子碱（elaeagnine）（**298**），$C_{12}H_{14}N_2$，分子量 186.25。熔点 178～180℃。是四氢咔啉类生物碱，存在于胡颓子科胡颓子属植物沙枣（*Elaeagnus angustifolia* L.）[209]中。



（297）

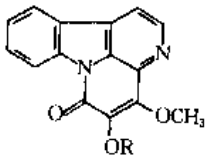


（298）

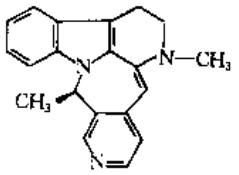
（7）苦木酮碱　苦木酮碱（nigakinone）[18110-86-6]（**299**），$C_{15}H_{10}N_2O_3$，分子量 266.25。熔点 220～224℃（分解）。来源于苦木科植物苦木（*Picrasma quassioides* Benn.）的心材，对肺类双球菌、枯草杆菌均有一定抑菌作用[210]。

（8）甲基苦木酮碱　甲基苦木酮碱（methylnigakinone）（**300**），$C_{16}H_{12}N_2O_3$，分子量 280.27。熔点 148～149℃。亦来源于苦木心材，亦是其抗菌活性成分。

（9）对生马钱碱　对生马钱碱（decussine）[75375-52-9]（**301**），$C_{20}H_{19}N_3$，分子量 301.38。熔点 203～205℃。由对生马钱 [*Strychnos decussata* (Pappe) Gilg.] 茎皮中获得。由一个与吡啶相并的氮杂䓬（ozepino）和 β-咔啉骨架相组合而成。虽为叔胺类生物碱，却有神经肌肉阻断作用，且不为新斯的明（neostigmine）所拮抗。



（299）R = H
（300）R = CH_3

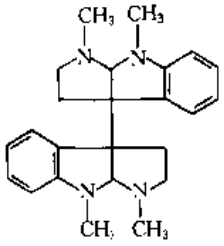


（301）

11.4.　吡咯啶吲哚衍生物

（1）毒扁豆碱　毒扁豆碱（physostigmine）[57-47-6]（**6**），$C_{15}H_{21}N_3O_2$，分子量 275.34。熔点 105～106℃，$[\alpha]_D^{17}$ −76°（$CHCl_3$）。是豆科植物毒扁豆（*Physostigma venenosum* Balf.）种子中一种重要的生物碱，又称依色林（eserine），有抗胆碱酯酶作用，用以治疗青光眼，调节肌麻痹，亦可用于抗胆碱药中毒的解毒剂。

（2）叶坎生　叶坎生（folicanthine）[6879-55-6]（**302**），$C_{24}H_{30}N_4$，分子量 374.51。熔点 169℃。分子中有 4 个甲基亚氨（methylimino）结构，是此类生物碱中双聚物。来源于腊梅科夏腊梅属植物 *Calycanthus floridus* L. 的叶子[211]，其结构由单晶 X 射线衍射分析证明[212]。



（302）

11.5.　麦角生物碱

麦角（ergot）是寄生在禾本科植物黑麦（*Secale cereale* L.）上麦角菌（*Claviceps purpura* (Fries) Tul.）的干燥菌核，也可采用将麦角菌接种在开花的黑麦子房中进行生产。

麦角中含有的生物碱数目很多，可分为两种类型。

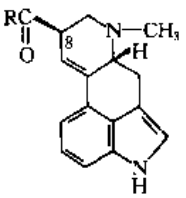
11.5.1.　麦角胺型

麦角胺（ergotamine）型生物碱，是由麦角酸（lysergic acid）[82-58-6]（**303**）或异麦角酸（isolysergic acid）[478-95-5]（**304**）衍生而成的两组互为旋光异构体的生

物碱。

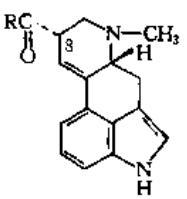
(1) 麦角新碱 麦角新碱 (ergometrine 或ergonovine) [60-79-7] (**305**)，$C_{19}H_{23}N_3O_2$，分子量 325.29。[8β (*S*)] -9,10-didehydro-*N*- (2-hydroxy-1-methylethyl) - 6-methylergoline-8-carboxamide。有四面体(EtoAc)和细针状体(苯)两种晶型，易形成溶剂合结晶，熔点 162℃，$[\alpha]_D^{20}$ +90°，−16° (py)。

(2) 麦角异新碱 麦角异新碱(ergometrinine)[479-00-5](**306**)，$C_{19}H_{23}N_3O_2$，分子量 325.29。[8α(*S*)]-9,10-didehydro-*N*- (2-hydroxy-1-methylethyl) -6-methylergoline-8-carboxamide。熔点 196℃ (分解)，$[\alpha]_D^{20}$ +416° ($CHCl_3$)。



(**303**) R = OH

(**305**) R = —NH—CH(CH$_3$)—CH$_2$OH



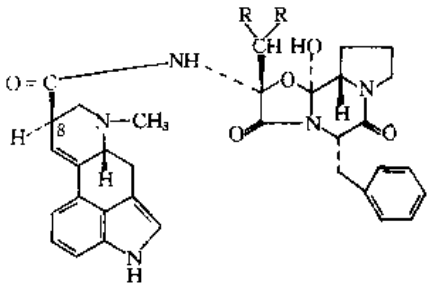
(**304**) R = OH

(**306**) R = —NH—CH(CH$_3$)—CH$_2$OH

麦角生物碱中只有 (**305**) 和 (**306**) 是由麦角酰基或异麦角酰基与氨基丙醇组成。其余生物碱，分子中均包含有多分子氨基酸，结合成肽键。由麦角酸衍生的生物碱为左旋性，是麦角中主要活性成分，例如麦角胺 (ergotamine) [113-15-5] (**307**)、麦角克碱 (ergocristine) [511-08-0] (**308**)、麦角生碱 (ergosine) [561-94-4] (**309**)、麦角卡里碱 (ergocryptine) [511-09-1] (**310**) 和麦角柯宁碱 (ergoconine) [564-36-3] (**311**) 等。由异麦角酸衍生的生物碱为右旋性，无显著活性，两组生物碱区别仅在于C-8的构型不同。

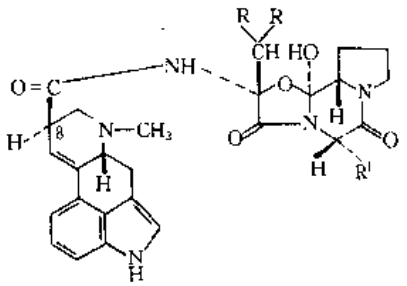
左旋麦角生物碱都有引起子宫平滑肌收缩的作用，临床常用麦角制剂或麦角新碱(常用其马来酸盐)于产后子宫出血、子宫复旧不良、月经过多等。麦角胺对偏头痛也有效。

麦角新碱的生产，如以麦角为原料，受自然条件和麦角菌在寄生植物上寄生能力的影响，因而开展了用生物



(**307**) R = H

(**308**) R = CH$_3$



(**309**) R = H, R^1 = —CH$_2$CH(CH$_3$)$_2$

(**310**) R = CH$_3$, R^1 = —CH$_2$—CH(CH$_3$)$_2$

(**311**) R = CH$_3$, R^1 = —CH(CH$_3$)$_2$

合成方法来制取麦角新碱的研究，对菌种选育、发酵培养、分析和分离提取方法等进行了较全面的研究[213]，并建立了用生物合成法制取麦角新碱的工业生产方法。

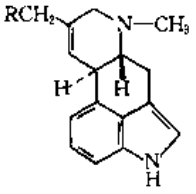
11.5.2. 克勒文型

克勒文(clavine)型麦角生物碱，不是麦角酸衍生物，分子中没有肽键。

(1) 田麦角碱 田麦角碱 (agroclavine) [548-42-5] (**312**)，$C_{16}H_{18}N_2$，分子量 238.32。8,9-didehydro-6,8-dimethylergoline。熔点 198～203℃ (乙醚)，$[\alpha]_D^{20}$ −155° ($CHCl_3$)。是麦角菌寄生在禾本科 *Elymus mollis* Trin. 上的菌核所产生的。

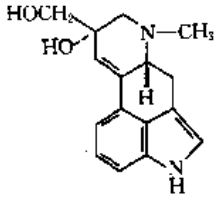
(2) 野麦角碱 野麦角碱 (elymoclavine) [548-43-6] (**313**)，$C_{16}H_{18}N_2O$，分子量 254.32。8,9-didehydro-6-methylergoline-8-methanol。熔点 248～252℃ (分解)，$[\alpha]_D^{20}$ −59° (EtOH)。来源同 (**312**)。

(3) 狼尾草麦角碱 狼尾草麦角碱 (penniclavine) [519-13-1] (**314**)，$C_{16}H_{18}N_2O_2$，分子量 270.32。熔点 222℃ (分解)，$[\alpha]_D^{20}$ +151° (py)。是麦角菌寄生在禾本科植物香蒲狼尾草 *Pennisetum typhoideum* Rach. 子房中所形成的菌核产生的。



(**312**) R = H

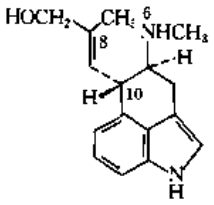
(**313**) R = OH



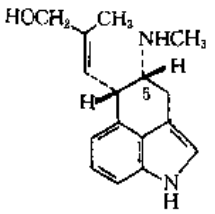
(**314**)

(4) 章诺麦角碱 I 章诺麦角碱 I (chanoclavine I) [2390-99-0] (**315**)，$C_{15}H_{20}N_2O$，分子量 256.34。熔点 220～222℃，$[\alpha]_D^{20}$ −240° (py)。得自旋花科植物 *Rivea corymbosa* (L.) Hall. f. 的种子，也存在于麦角中。

(5) 章诺麦角碱 Ⅰ　章诺麦角碱 Ⅱ (chanoclaine Ⅰ) [1466-08-6] (**316**)，$C_{16}H_{20}N_2O$，分子量 256.34。来源同 (**315**)。是 (**315**) 的 C-5 差向异构体，二者被认为是麦角生物碱的前体或分解产物。



(315)



(316)

11.6.　单萜吲哚衍生物

单萜吲哚 (monoterpenoid indole) 衍生物是吲哚生物碱中最重要的一类，又称裂环环烯醚萜吲哚 (secoiridoidindole) 类生物碱，是由一个吲哚环和一个 C_9/C_{10} 单萜结构单元并合而成。在生源上此类生物碱的单萜部分来源于裂环马钱素 (secologanin) (单萜类化合物)，它是一个关键前体化合物，在酶的作用下与色胺 (**283**) 缩合生成一对差向异构中间体——长春花甙 (vincoside) [19456-89-4] (**317**) 和斯吹妥西定 (strictosidine) [20824-29-7] (**318**)，这两个中间体已从植物中分离得到，通过进一步的衍化，可转化形成八大类型单萜吲哚生物碱(它们的衍化如图 15 所示)：

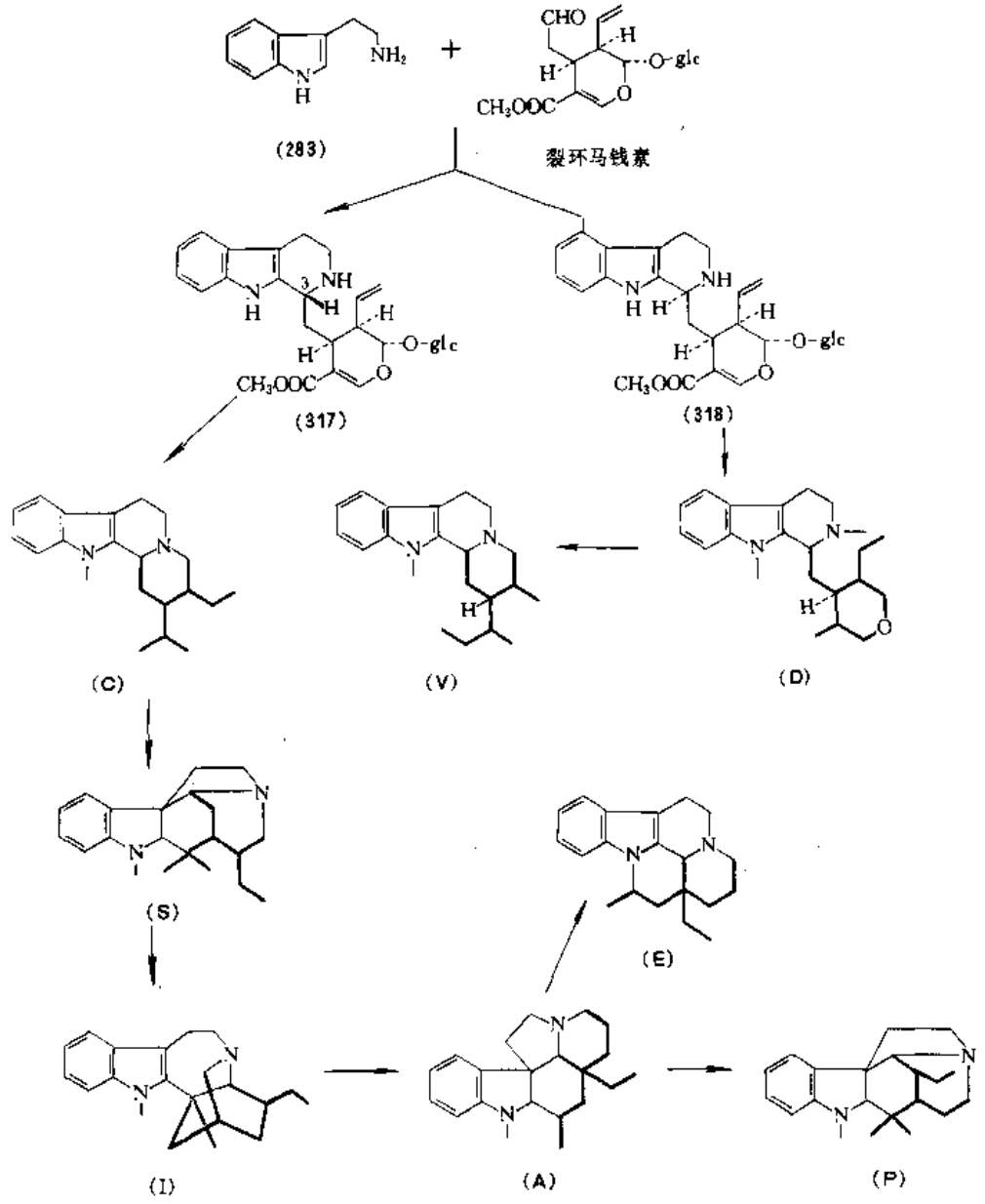
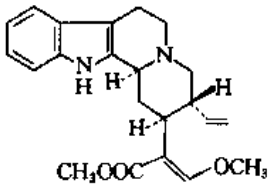


图 15　单萜吲哚生物碱的类型

(1) corynanthear (C) 型;
(2) strychnan (S) 型;
(3) aspidospermatan (A) 型;
(4) ibogan (I) 型;
(5) eburnan (E) 型;
(6) plumeran (P) 型;
(7) vincosan (D) 型;
(8) vallesiachotman (V) 型。

11.6.1. 柯楠因型生物碱

柯楠因 (corynantheine) [18904-54-6] (**319**) 型生物碱 (C 型) 结构[214]中含有吲哚喹诺里西丁骨架，重要的有萝芙木(*Rauwolfia*)生物碱。自从发现 *R. serpentina* Benth. 的根有降低血压的作用，且有很高治疗指数，受到人们极大重视[215]。至今由萝芙木属植物中分离出生物碱已达百余种，重要的如下。



(**319**)

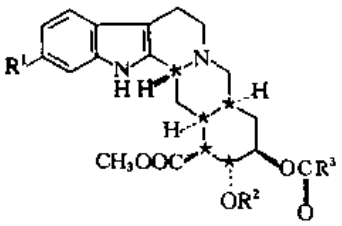
(1) 利血平 利血平(reserpine)[50-55-5](**320**)，$C_{33}H_{40}N_2O_9$， 分子量608.70。(3β,16β,17α,18β,20α)-11,17-dimethoxy-18-[(3,4,5-trimethoxybenzoyl)oxy]yohimban-16-carboxylic acid methyl ester。熔点 266℃ (分解)，$[\alpha]_D^{22}$ −118°($CHCl_3$)。结构中有 6 个手性中心，立体异构较为复杂，其结构最后通过全合成确证[216]。对高血压病有较好疗效，且毒性小，并有显著的镇静和安定作用，已广泛用于临床。

(2) 利血胺 利血胺 (rescinnamine) [24815-24-5] (**321**)，$C_{35}H_{42}N_2O_9$，分子量 634.71。熔点 238～239℃ (真空)，$[\alpha]_D^{24}$ −97° ($CHCl_3$)。作用和用途与利血平相似，亦已在临床使用。

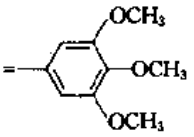
(3) 坎尼生 坎尼生 (canescine，deserpidine) [131-01-1] (**322**)[217]，$C_{32}H_{38}N_2O_8$，分子量 578.64。熔点 228～232℃ (α型)、230～232℃ (β型)， $[\alpha]_D^{20}$ −163° (py)。

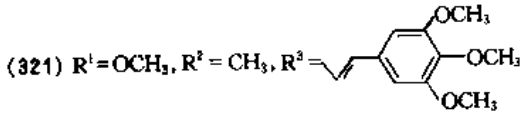
(4) 萝尼生 萝尼生 (raunescine) [117-73-7] (**323**)，$C_{31}H_{36}N_2O_8$，分子量 564.62。熔点 160～170℃，$[\alpha]_D^{25}$ −74° ($CHCl_3$)[218]。有降压、镇静和安定作用，治疗心律失常有效。

(5) 阿马林 阿马林 (ajmaline) [4360-12-7] (**19**)，$C_{20}H_{26}N_2O_2$，分子量 326.42。熔点 205～207℃， $[\alpha]_D^{20}$ +144° ($CHCl_3$)。具有抗高血压和镇静作用，临床用作抗心律失常药。

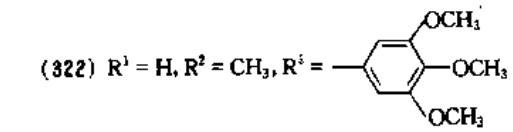


(**320**) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = CH_3$, R^3 =

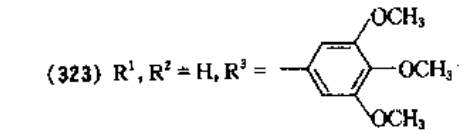




(**321**) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = CH_3$, R^3 =

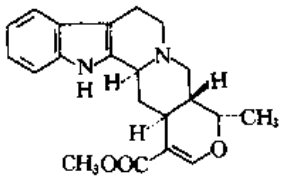


(**322**) $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$, R^3 =



(**323**) $R^1, R^2 = H$, R^3 =

(6) 阿马里新 阿马里新 (ajmalicine) [483-04-5] (**324**)，$C_{21}H_{24}N_2O_3$，分子量 352.42。熔点 257℃ (分解)，$[\alpha]_D^{20}$ −60° ($CHCl_3$)[219]。具抗高血压和镇静作用。



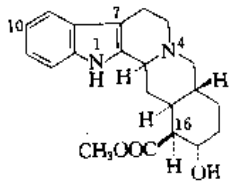
(**324**)

中国萝芙木属植物资源丰富，曾对国产萝芙木进行了系统的研究，从不同品种中分离出多种生物碱[220]，并由 *R. verticillata* (Lour.) Baill. 中提取出弱碱性混合生物碱，称为降压灵 (verticil)，其降压疗效温和而缓慢，副作用少，适用于早期高血压患者。

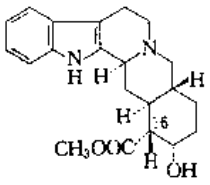
(7) 柯楠碱 柯楠碱 (柯楠次碱，corynanthine) [483-10-3] (**325**)，$C_{21}H_{26}N_2O_3$，分子量 354.43。17α-hydroxyyohimban-16β-carboxylic acid metyhl ester。熔点 225～226℃ (分解)，$[\alpha]_D^{19}$ −85° (py)。具有兴奋子宫的作用。

(8) 育亨宾 育亨宾 (yohimbine) [146-48-5] (**326**)，$C_{21}H_{26}N_2O_3$，分子量 354.43。17α-hydroxyyohimban-16α-carboxylic acid methyl ester。熔点 234℃，$[\alpha]_D^{20}$ +129° (py)。是 (**325**) 的 C-16差向异构体。两者均来源于茜草科植物 (*Corynanthe johimba* K. Schun.) 的

树皮。

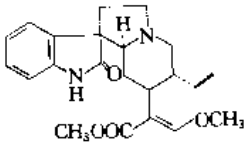


(325)



(326)

(9) 钩藤碱　钩藤碱 (rhynchophylline) [76-66-4] (**13**)，$C_{22}H_{28}N_2O_4$，分子量 384.46。熔点 216℃，$[\alpha]_D^{13}$ −14.7°($CHCl_3$)。可视为是柯楠因类生物碱重排产物，得自茜草科植物钩藤[*Uncaria rhynchophlla* (Miq.) Jacks.]的带钩枝条[221]。对大鼠、猫等动物有显著降压作用，临床对轻中度高血压症疗效显著。



(13)

11.6.2.　士的宁型生物碱

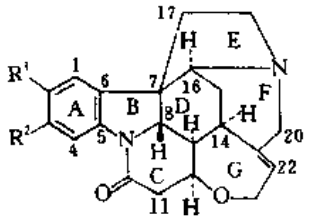
此类生物碱是以 strychnan (S 型) 为母核衍生的。

(1) 士的宁　士的宁 (番木鳖碱，strychnine) [57-24-9] (**9**)，$C_{21}H_{22}N_2O_2$，分子量 334.40。strychnidin-10-one。熔点 286～288℃，$[\alpha]_D^{20}$ −104° (EtOH)。其结构较为复杂，由 7 个环系组成，属于二氢吲哚衍生物，亦为氢化咔唑衍生物。自 1817 年首次获得，经百余年研究才确定了结构[222]，后又由单晶 X 射线衍射分析证实[223]，并已全合成成功[224]。可由马钱科植物马钱 (番木鳖，*Strychnos nux-vomica* L.) 的种子中分离得到，也存在于其他同属植物中。对脊髓有选择性兴奋作用，可提高骨骼肌的紧张度，常以其硝酸盐用于偏瘫、瘫痪及因注射链霉素引起的骨骼肌松弛、弱视等症，但毒性极大。

(2) 马钱子碱　马钱子碱 (brucine) [357-57-3] (**327**)，$C_{23}H_{26}N_2O_4$，分子量 394.45。2,3-dimethoxy-strychnidin-10-one。熔点 178℃，$[\alpha]_D$ −127° ($CHCl_3$)。亦可由马钱的种子中提出。药理作用与士的宁相似，但一般用作分析化学的试剂。

(3) α-可鲁比因　α-可鲁比因 (α-colubrine) [509-44-4] (**328**)，$C_{22}H_{24}N_2O_3$，分子量 364.43。熔点 189～193℃，$[\alpha]_D^{20}$ −72.4° (EtOH)。

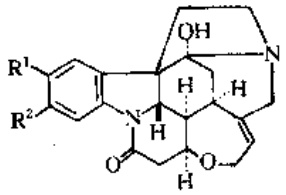
(4) β-可鲁比因　β-可鲁比因 (β-colubrine) [509-36-4] (**329**)，$C_{22}H_{24}N_2O_3$，分子量 364.43。熔点 222℃，$[\alpha]_D^{21}$ −156° ($CHCl_3$)。



(9)　$R^1, R^2 = H$
(327) $R^1, R^2 = OCH_3$
(328) $R^1 = H, R^2 = OCH_3$
(329) $R^1 = OCH_3, R^2 = H$

(5) 伪士的宁　伪士的宁 (pseudostrychnine) [465-62-3] (**20**)，$C_{21}H_{22}N_2O_3$，分子量 350.40。熔点 262～268℃ (分解)，$[\alpha]_D$ −44.2° (EtOH)。

(6) 伪马钱子碱　伪马钱子碱 (pseudobrucine) [560-30-5] (**330**)，$C_{23}H_{26}N_2O_5$，分子量 410.45。熔点 267～268℃。

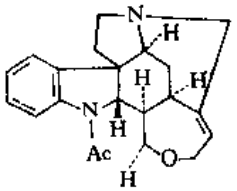


(20) $R^1, R^2 = H$
(330) $R^1, R^2 = OCH_3$

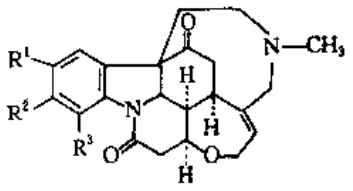
(**20**) 和 (**330**) 与相应生物碱[(**9**) 和 (**327**)] 相比，只是在 C-16 上引入 α-羟基。此外尚发现有裂环衍生物。

(7) 逮阿波林　逮阿波林 (diaboline) [509-40-0] (**331**)。熔点 187～189℃，$[\alpha]_D^{27}$ +44.8° (EtOH)。为 C 环开环衍生物。

(8) 弗米生　弗米生 (vomicine) [125-15-5] (**332**)，熔点 282℃，$[\alpha]_D$ +80.4° (EtOH)。为由碳氮键 (16—19 位) 开裂而形成。



(331)

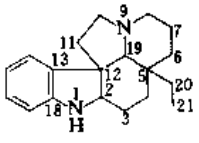


(332) $R^1, R^2 = H, R^3 = OH$

此类生物碱的 ^{13}C NMR 谱数据，可参阅文献 [33]。

11.6.3.　白坚木碱型生物碱

此类生物碱是以 aspidospermidine (A 型) 为母核衍生的。

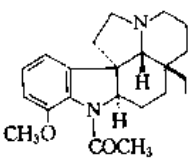


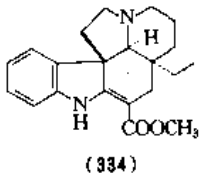
(A)

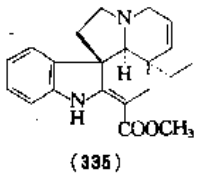
(1) 白坚木碱 白坚木碱 (aspidospermine) [466-49-9] (**333**)，$C_{22}H_{30}N_2O_2$，分子量 354.48。1-acetyl-17-methoxyaspidospermidine。熔点 208℃，$[\alpha]_D$ -93° ($CHCl_3$)。来源于夹竹桃科植物白坚木 (*Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht.) 叶和同属植物的皮中[225]，为呼吸兴奋剂，并有抗菌活性。

(2) 异形长春碱 异形长春碱 (vincadifformine) [3247-10-7] (**334**)，$C_{21}H_{26}N_2O_2$，分子量 338.43。左旋体为无定形固体，$[\alpha]_D^{20}$ -540°(EtOH)；右旋体熔点 96℃，$[\alpha]_D$ +600°(EtOH)[226]。来源于夹竹桃科异形长春花 (*Vinca difformis* Pourr.) 叶和柳叶水甘草 (*Amsonia tabernaemon tana* Walt.) 等植物中。在猫体试验中，右旋体降血压的作用强度与利血平相等，而左旋体作用较弱。

(3) 它波宁 它波宁 (柳叶水甘草碱，tabersonine) [4429-63-4] (**335**)，$C_{21}H_{24}N_2O_2$，分子量 336.42。其盐酸盐熔点 199～199.5℃，$[\alpha]_D^{18}$ -333° (CH_3OH)[227]。是 (**334**) 分子 C-6、C-7 脱氢的衍生物。来源于柳叶水甘草的叶。有降压活性，强度为利血平的 25%。

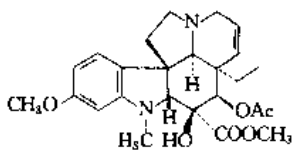

(333)

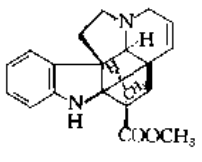

(334)


(335)

(4) 长春多灵 长春多灵 (文多林，vindoline) [2182-14-1] (**336**)[228]，$C_{25}H_{32}N_2O_6$，分子量 456.52。4-(acetyloxy)-6,7-didehydro-3-hydroxy-16-methoxy-1-methylaspidospermidine-3-carboxylic acid methyl ester。熔点 174～175℃，$[\alpha]_D^{20}$ -18° ($OHCl_3$)。在生源上认为是抗癌双吲哚类生物碱的前体化合物。来源于夹竹桃科植物长春花 (*Catharanthus roseus* L.) 的叶及其同属植物中。动物试验有降血糖和利尿活性。

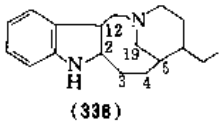
(5) 长春里宁 长春里宁 (vindolinine) [5980-02-9] (**337**)，$C_{21}H_{24}N_2O_2$，分子量 336.41。6,7-didehydro-(2α,3β,5α,12β,19α,20*R*)-2,20-cycloaspidospermidine-3-carboxylic acid methyl ester。熔点 214～218℃，$[\alpha]_D$ -18° (H_2O)。是由母体 (**A**) 分子中 C-2 和 C-20 环化后形成的六环系化合物。亦来源于长春花的叶及其同属植物。活性与 (**336**) 相同。

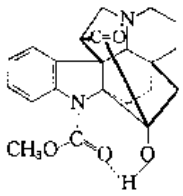

(336)


(337)

(6) 白雀胺 白雀胺 (quebrachamine) [4850-21-9] (**338**)，$C_{19}H_{26}N_2$，分子量 282.41。熔点 145～147℃，$[\alpha]_D^{20}$ -109～-110° (丙酮)。是由母核 (**A**) 分子中 (C-12)···(C-19) 键开裂形成的，虽是四环系化合物，分子中又有一个九元含氮杂环，故仍归于此类。可由夹竹桃科植物 (*Aspidosperma quebracho blanco* Schlecht.) 的树皮中提取得到。

(7) 柯蒲碱 柯蒲碱 (kopsine) [559-48-8] (**339**)，$C_{22}H_{24}N_2O_4$，分子量 380.43。3-hydroxy-22-oxokopsan-1-carboxylic acid methyl ester。熔点 217～218℃ (分解)，$[\alpha]_D^{27}$ -14.3°±1° ($CHCl_3$)。来源于夹竹桃科蕊木属植物 *Kopsia fructicosa*。生源上认为是由五环系白坚木碱 (**333**) 衍生而来的。


(338)

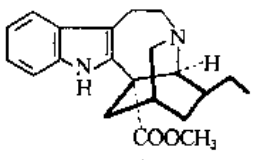

(339)

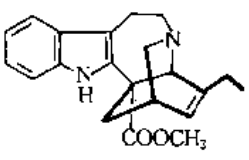
11.6.4. 伊波加明型生物碱

伊波加明 (ibogamine) (I 型) 生物碱，结构较为复杂，含有七元氮环。

(1) 狗牙花碱 狗牙花碱 (coronaridine) [467-77-6] (**340**)[229]，$C_{21}H_{26}N_2O_2$，分子量 338.43。伊波加明-18-羧酸甲酯 (ibogamine-18-carboxylic acid methyl ester)。熔点 92～93℃，$[\alpha]_D$ -34° ($CHCl_3$)。来源于狗牙花属植物 *Ervatamia coronaria*。具有阻止受孕的作用。

(2) 长春花碱 长春花碱 (泻花碱，catharanthine) [2468-21-5] (**341**)，$C_{21}H_{24}N_2O_2$，分子量 336.18。3,4-didehydroibogamine-18-carboxylic acid methyl ester。熔点 126～128℃，$[\alpha]_D$ +29.8° ($CHCl_3$)。得自长春花中，是双吲哚生物碱长春碱 (**356**) 和长春新碱 (**357**) 的重要组成部分。具有一定的降血糖作用，作用持久。


(340)

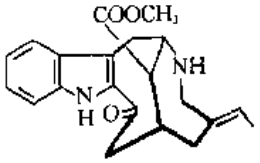

(341)

(3) 波里芬 波里芬 (perivine) [2673-40-7] (**342**)，$C_{20}H_{22}N_2O_3$，分子量 338.39。4-demethyl-3-oxo-vobasan-17-oic acid methyl ester。熔点 218～221℃ (分解)，$[\alpha]_D^{25}$ -121.4° ($CHCl_3$)。结构上是由伊波加明 (**343**) 在 C-2

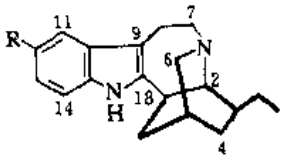
和 C-18 位裂环后衍化而成。亦存在于长春花中，具有抗癌活性[230]。

(4) 伊波加明　伊波加明 (ibogamine) [481-87-8] (**343**)，$C_{19}H_{24}N_2$，分子量 280.30。熔点 162～164℃，$[\alpha]_D$ −36° ($CHCl_3$)。存在于 *Tabernanthe iboga* Baill 的根、茎和叶中。其结构由单晶 X 射线衍射分析确证，并已全合成成功[231]。

(5) 伊波加因　伊波加因 (ibogaine) [83-74-9] (**344**)，$C_{20}H_{26}N_2O$，分子量 310.42。12-甲氧基伊波加明 (12-methoxyibogamine)。熔点 152～153℃，$[\alpha]_D^{20}$ −53° (EtOH)。来源同 (**343**)。具有抑制血清胆碱酯酶的活性。



(342)



(343) R = H
(344) R = CH_3O

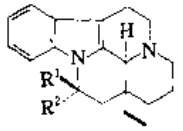
11.6.5.　埃布那明型生物碱

埃布那明 (eburnan) 型 (E 型) 生物碱在生源上是白坚木碱型生物碱的重排产物。

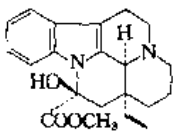
(1) 埃布那明　埃布那明 (eburnamine) [437-99-4] (**345**)，$C_{19}H_{24}N_2O$，分子量 296.39。熔点 181℃，$[\alpha]_D^{25}$ −93° ($CHCl_3$)。存在于夹竹桃科仔榄树属植物 *Hunteria eburnea* Pichon 中。

(2) 埃布那蒙因　埃布那蒙因 (eburnamonine) [474-00-0] (**346**)，$C_{19}H_{22}N_2O$，分子量 294.38。熔点 174℃，$[\alpha]_D^{25}$ +89° ($CHCl_3$)。可由夹竹桃科水甘草属植物 *Amsonia angustifolis* 中提得[232]。

(3) 长春胺　长春胺 (vincamine) [1617-90-9] (**347**)，$C_{21}H_{26}N_2O_3$，分子量 354.43。14,15-dihydro-14-hydroxy-(3α,14β,16α)-eburnamenine-14-carboxylic acid methyl ester。熔点 232～233℃，$[\alpha]_D^{23}$ +41° (py)。可由小蔓长春花 (*Vinca minor* L.) 中分出，现已全合成成功[233]。具有脑血管扩张作用。



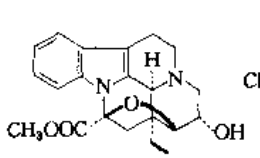
(345) R^1 = H, R^2 = OH
(346) R^1, R^2 = O



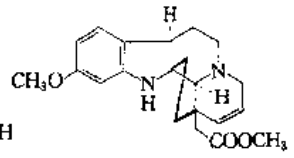
(347)

(4) 长春蔓浦碱　长春蔓浦碱 (vincapusine) [80248-97-1] (**348**)，$C_{21}H_{24}N_2O_4$，分子量 368.42。熔点 263℃，$[\alpha]_D$ −122° ($CHCl_3$)。得自 *Vinca pusilla* 中[234]。

(5) 裂啡灵　裂啡灵 (schizophylline) [2447-60-1] (**349**)，$C_{21}H_{26}N_2O_3$，分子量 354.43。熔点 129～130℃，$[\alpha]_D^{24}$ −64° ($CHCl_3$)。来源于 *Schizozygia caffaeoides* (Boj.) Baill.。其生源途径尚未明了。但习惯将其归属于此类型。



(348)



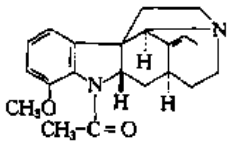
(349)

11.6.6.　鸡蛋花型生物碱

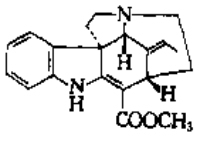
鸡蛋花 (plumeran) 型 (P 型) 生物碱如下。

(1) 白坚木替定　白坚木替定 (aspidospermatidine) (**350**)，$C_{21}H_{28}N_2O_2$，分子量 338.43。熔点 162℃，$[\alpha]_D$ −72.3° (EtOH)。来源于 *Aspidosperma quebracho-blanco* Schlecht。

(2) 康狄卡品　康狄卡品 (condylo carpine) [4939-81-5] (**351**)，$C_{20}H_{22}O_2N_2$，分子量 322.39。熔点 167～168℃，$[\alpha]_D$ +876° (EtOAc)。来源于 *Diplorrhynchus condylocarpon*。



(350)

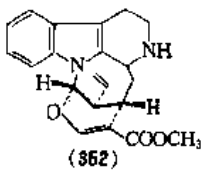


(351)

11.6.7.　长春蔓型生物碱

长春蔓 (vincosan) 型 (D 型) 生物碱如下。

那西碱 (nacycline) [56519-09-6] (**352**)，$C_{21}H_{22}N_2O_3$，分子量 350.40。$[\alpha]_D^{25}$ +220° (CH_3OH)。是由 (**318**) 衍变而来。



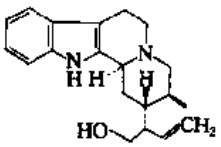
(352)

11.6.8.　瓦勒阿科胺型生物碱

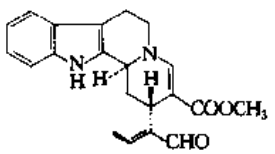
瓦勒阿科胺 (vallesiachotaman) (V 型) 生物碱在生源上认为是由长春蔓 (vincosan) 型生物碱重排形成的。

(1) 毛茶碱 毛茶碱 (antirhine) [16049-28-8] (**353**)，$C_{20}H_{24}N_2O$，分子量 308.41。熔点 112～114℃，$[\alpha]_D$ −2° ($CHCl_3$)。由茜草科毛茶属植物 *Antirhea putaminosa* (F. Muell.) Bail. 中分出[235]。

(2) 瓦勒阿科胺 瓦勒阿科胺 (vallesiachotamine) [14028-88-7] (**354**)，$C_{21}H_{22}N_2O_3$，分子量 350.40。熔点 247～249℃。来源于植物 *Rhazya orientalis* 中。

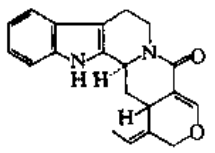


(353)



(354)

(3) 胆木碱己 胆木碱己 (nauclefiline) [102358-19-0] (**355**)，$C_{20}H_{20}N_2O_2$，分子量 320.37。熔点 315～317℃，$[\alpha]_D^{25}$ −281° (EtOH)。结构由 UV、IR、MS 和 ^{2}D NMR 推出，由单晶 X 射线衍射分析确证[37]。由茜草科乌檀属植物胆木 (*Nauclea officinalis* Pierre) 中提出。



(355)

11.7. 双吲哚类生物碱

双吲哚 (bisindole) 生物碱主要是由 2mol 不同的单萜吲哚通过碳碳键结合而成[236]。

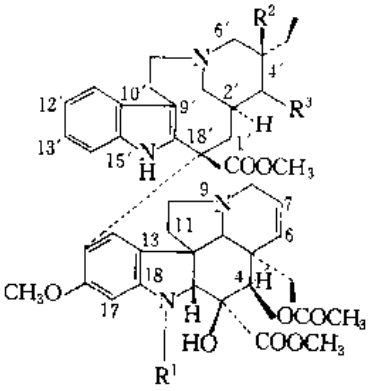
(1) 长春碱 长春碱 (vinblastine，vincaleukoblastine，VLB) [865-21-4] (**356**)，$C_{46}H_{58}N_4O_9$，分子量 810.96。熔点 211～216℃ (分解)，$[\alpha]_D^{26}$ +42° ($CHCl_3$)。

(2) 醛基长春碱 醛基长春碱 (长春新碱，vincristine，VCR，leurocristine) [57-22-7] (**357**)，$C_{46}H_{56}N_4O_{10}$，分子量 824.94。22-oxovincaleukoblastine。熔点 218～220℃ (分解)，$[\alpha]_D^{25}$ +26.2° (二氯乙烯)。

(3) 环氧长春碱 环氧长春碱 (长春素，leurosine，VLR) [23360-92-1] (**358**)，$C_{46}H_{56}N_4O_9$，分子量 808.94。4′-deoxy-3′,4′-epoxy-(3′α,4′α)-vincaleukoblastine。熔点 202～205℃ (分解)，$[\alpha]_D^{26}$ +72° ($CHCl_3$)。

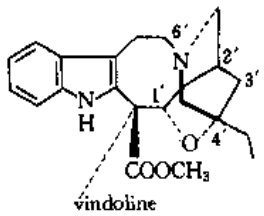
(4) 异长春碱 异长春碱 (长春西定，leurosidine，VRD) [15228-71-4] (**359**)，$C_{46}H_{58}N_4O_9$，分子量 810.96。4′α-vincaleukoblastine。熔点 208～211℃ (分解)，$[\alpha]_D^{25}$ +55.8° ($CHCl_3$)[237]。为长春碱的 4′-差向异构体。

(5) 羟基长春碱 羟基长春碱 (vincadioline) [56897-74-6] (**360**)，$C_{46}H_{58}N_4O_{10}$，分子量 827.00。3′-hydroxy-(3′α)-vincaleukoblastine。熔点 218～220.5℃ (分解)。



(356) 长春碱 R^1 = —CH_3，R^2 = OH，R^3 = H
(357) 醛基长春碱 R^1 = —CHO，R^2 = OH，R^3 = H
(358) 环氧长春碱 R^1 = CH_3，R^2、R^3 = —O—
(359) 异长春碱* R^1 = CH_3，R^2 = OH，R^3 = H
(360) 羟基长春碱 R^1 = CH_3，R^2 = OH，R^3 = OH
* 长春碱的 4′差向异构

(6) 异环氧长春碱 异环氧长春碱 (catharanthamine) [78779-58-5] (**361**)[238]，$C_{46}H_{56}N_4O_9$，分子量 808.40。它的结构特点是在 C′-1′和 C′-4′间引入一环氧基，因而引起人们的关注。



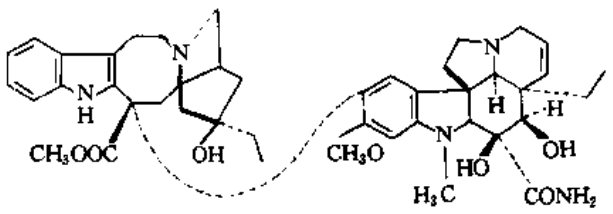
(361)

这些生物碱结构复杂，是由维尔芋明 (velbenamine)羧酸甲酯 (结构上半部分) 和长春多灵 (**336**) (结构下半部分) 缩合而成。可由长春花中分离得到。且均有抗癌活性，但其中以长春碱和醛基长春碱最为重要，均是沿用已久的植物抗癌药，其硫酸盐用于治疗白血病及其他癌症。

由于长春花中所含生物碱过于复杂，长春碱和醛基长春碱的含量又很低，前者约为十万分之二，后者更低，仅约百万分之二，提取分离相当困难。60 年代初期，中国从国产长春花中分离出此两个生物碱，研究了成功的工艺生产方法，并已投入生产。由于醛基长春碱疗效强而毒性低，为了解决临床对醛基长春碱的需求，70 年代中期采用低温铬酐氧化法，将长春碱分子中 $\diagdown N—CH_3$ 转化为 $\diagdown N—CHO$，而得醛基长春碱。因此生产上是先提

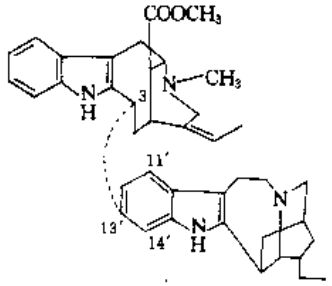
取总生物碱，总碱经氧化，再层析分离，得长春碱和醛基长春碱。

（7）去乙酰长春碱酰胺　去乙酰长春碱酰胺（3-氨甲酰基-4-羟基长春碱，vindesine）[53643-48-4]（**362**），$C_{43}H_{55}N_5O_7$，分子量 753.95。熔点 230～232℃，$[\alpha]_D^{25}$ +39.4°（CH_3OH）。本品是一个半合成产物，为了提高长春碱的疗效，降低毒副反应，对其结构进行改造，即将其分子中 3 位酯键氨解为酰胺键，4 位乙酰基被水解为羟基而获得，其抗肿瘤活性和醛基长春碱相仿，毒性较低，已供临床试用。



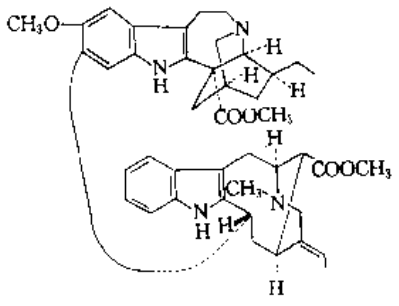
（362）

（8）山辣椒碱　山辣椒碱（tabernamine）[59626-92-5]（**363**），$C_{40}H_{48}N_4O_2$，分子量 616.81。$[\alpha]_D^{22}$ −51°（CH_3OH）。得自山辣椒属植物（*Tabernaemontana johnstonii*）的根皮中[239]。为第一个不含有类似长春多灵（**336**）骨架而又具有抗癌活性的双吲哚类生物碱。



（363）

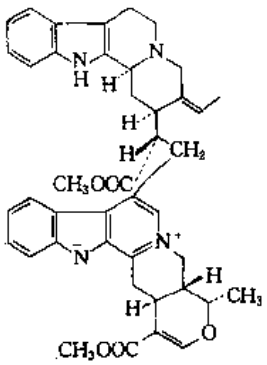
（9）沃坎胺　沃坎胺（voacamine）[3371-85-5]（**364**），$C_{43}H_{52}N_4O_5$，分子量 704.88。熔点 223℃（分解），$[\alpha]_D^{20}$ −52°（$CHCl_3$）。来源于夹竹桃科植物沃坎加树（*Voacanga africana* Stapf.）。具有细胞毒作用。



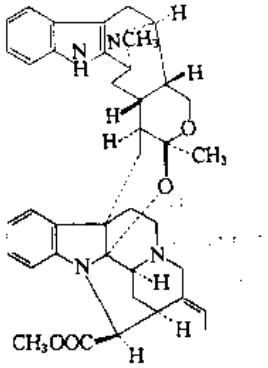
（364）

（10）蛇根双碱　蛇根双碱（serpentinine）[36519-42-3]（**365**），$C_{42}H_{44}N_4O_5$，分子量 684.80。熔点 263～265℃，$[\alpha]_D$+52°（CH_3OH）。来源于蛇根草（*Rauwolfia serpentina* Benth.）。

（11）毛鸭脚木碱　毛鸭脚木碱（villalstonine）[2723-56-0]（**366**），$C_{41}H_{50}N_4O_4$，分子量 662.84。熔点 235～240℃（分解），其盐酸盐（含 $4H_2O$）熔点 270℃（分解），$[\alpha]_D$+56.3°（H_2O）。来源于鸡骨常山属几种植物中。

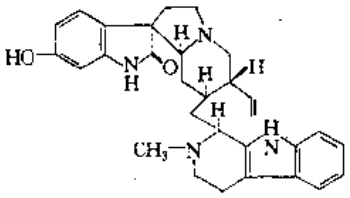


（365）



（366）

（12）番木鳖叶碱　番木鳖叶碱（strychnofolin）[63408-17-3]（**367**），$C_{30}H_{34}N_4O_2$，分子量 482.60。来源于马钱科马钱属植物 *Strychnos usambarensis* 中。它是由 1mol 单萜吲哚和 1mol β-咔啉生物碱组合而成的，具有抗癌活性[240]。



（367）

11.8.　与单萜吲哚类有关的生物碱

生源上与单萜吲哚有关的生物碱主要有下列几类。

11.8.1.　喜树生物碱

指由珙桐科植物喜树（*Camptotheca acuminata* Decne.）中分出的一类抗癌生物碱，以喜树碱为主要成分，其结构中单萜部分与柯楠因型生物碱相同，而没有色胺酸的组成，却有喹啉环。生源上此喹啉环认为是由色胺酸（A）和单萜（B）形成 β-咔啉（β-carboline）环系后，其中（C-2）—（C-7）键断裂，转变为（C-2）…（C-6）键而形成的。其生源途径如图 16 所示[241]。

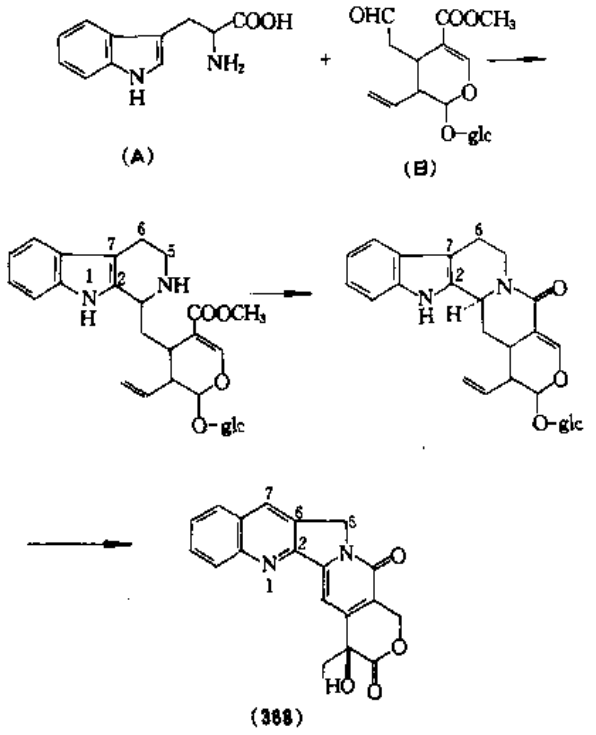


图 16 喜树碱生源途径

喜树是中国南方一种特产植物，其木部、根皮、根、种子及果中均含有生物碱，而以喜树果含量最高，可作为生产原料。而且由其中已分离出下列多种生物碱，其中除去氧喜树碱无抗癌活性外，其余对动物肿瘤均有很强的抑制作用[242]。

(1) 喜树碱 喜树碱 (camptothecine) [7689-03-4] (**368**)，$C_{20}H_{16}N_2O_4$，分子量 348.34。熔点 264～267℃，$[\alpha]_D^{25}$ +31.3° ($CHCl_3$)[243]。

(2) 10-羟基喜树碱 10-羟基喜树碱 (10-hydroxycamptothecine) [19685-09-7] (**369**)，$C_{20}H_{16}N_2O_5$，分子量 364.34。熔点 266～267℃，$[\alpha]_D$ −147° (py)。

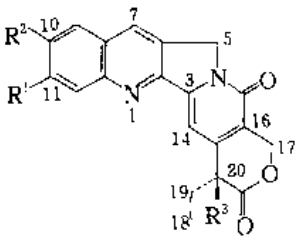
(3) 10-甲氧基喜树碱 10-甲氧基喜树碱 (10-methoxycamptothecine) [19685-10-0] (**370**)，$C_{21}H_{18}N_2O_5$，分子量 378.37。熔点258～60℃ (分解)，$[\alpha]_D^{24}$ −77.5° (py)。

(4) 11-羟基喜树碱 11-羟基喜树碱(11-hydroxycamptothecine)[68426-53-9](**371**)，$C_{20}H_{16}N_2O_5$，分子量 364.34。熔点327～330℃(分解)，$[\alpha]_D^{20}$ −145.9°(py)。

(5) 11-甲氧基喜树碱 11-甲氧基喜树碱 (11-methoxycamptothecine) (**372**)，$C_{21}H_{18}N_2O_5$，分子量 378.37。熔点 264～265℃。

(6) 去氧喜树碱 去氧喜树碱 (deoxycamptothecine) [34141-35-0] (**373**)[244]，$C_{20}H_{16}N_2O_3$，分子量 332.34。熔点 272～274℃，$[\alpha]_D$ +194° ($CHCl_3$)。

喜树碱结构是通过其碘乙酰衍生物的单晶 X 射线衍射分析而确证，其全合成亦已成功[245]。临床上用以治疗胃癌、结肠癌、膀胱癌和白血病。10-羟基喜树碱用于治疗胃癌、肝癌、头颈部癌和白血病，副作用远比喜树碱为轻。为了降低喜树碱的毒副反应，曾将其结构进行改造，企图获得理想的抗癌药物[246]。



(**368**) $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = OH$

(**369**) $R^1 = H$, $R^2 = OH$, $R^3 = OH$

(**370**) $R^1 = H$, $R^2 = OCH_3$, $R^3 = OH$

(**371**) $R^1 = OH$, $R^2 = H$, $R^3 = OH$

(**372**) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = OH$

(**373**) $R^1 = R^2 = R^3 = H$

11.8.2. 金鸡纳生物碱

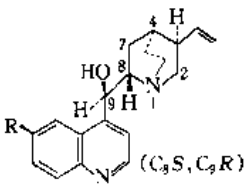
指来源于茜草科金鸡纳 (*Cinchona*) 属植物，如 *C. ledgeriana* Moens. 树皮中的一类生物碱，亦发现存在于同科 *Remijia* 属和 *Cuprea* 属植物中。已分离生物碱达 30 余种。

(1) 奎宁 奎宁 (quinine) [130-95-0] (**374**)，$C_{20}H_{24}N_2O_2$，分子量 324.41。6′-methoxy-(8*S*,9*R*)-cinchonan-9-ol。熔点 177℃ (分解)，在 170～180℃高真空下升华，$[\alpha]_D^{25}$ −169° (97% EtOH)。

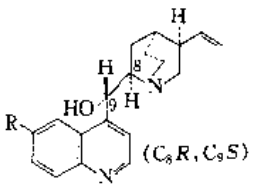
(2) 奎尼丁 奎尼丁 (quinidine) [56-54-2] (**375**)，$C_{20}H_{24}N_2O_2$，分子量 324.41。6′-methoxy-(8*R*,9*S*)-cinchonan-9-ol。熔点 174～175℃，$[\alpha]_D^{25}$ +230° ($CHCl_3$)。

(3) 辛可宁 辛可宁 (cinchonine) [118-10-5] (**376**)，$C_{19}H_{22}N_2O$，分子量 294.38。(8*R*,9*S*)-cinchonan-9-ol。熔点 264℃ (220℃ 开始升华)，$[\alpha]_D$ +229° (EtOH)。

(4) 辛可尼定 辛可尼定 (cinchonidine) [485-71-2] (**377**)，$C_{19}H_{22}N_2O$，分子量 294.38。(8*S*,9*R*)-cinchonan-9-ol。熔点 207℃，$[\alpha]_D$ −111° (EtOH)。



(**374**) R = OCH_3
(**377**) R = H



(**375**) R = OCH_3
(**376**) R = H

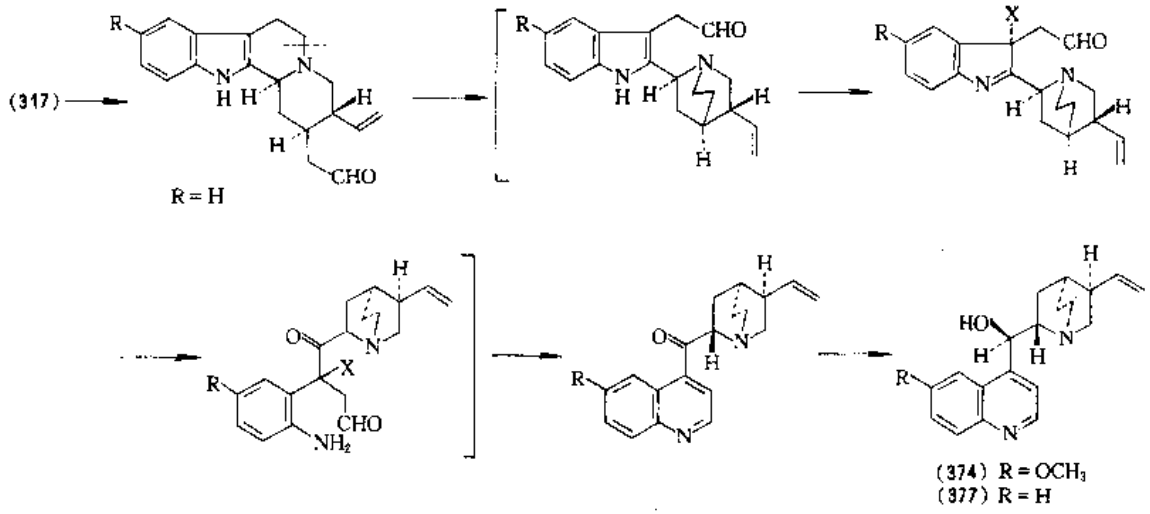


图 17　金鸡纳生物碱的生源途径

这类生物碱是喹啉环(quinoline)与喹核环(quinuclidine)通过醇碳C-9而组成，分子中有4个手性中心，但C-3、C-4构型完全相同，只有C-8和C-9位的构型有区别。例如奎宁（**374**）和奎尼丁（**375**）虽然一个为左旋，一个为右旋，但并不是旋光对映体，而是C-8、C-9差向异构体，同样辛可宁和辛可尼定也是C-8，C-9差向异构体。奎宁在临床上作为抗疟药应用。奎尼丁亦有抗疟原虫作用，但临床上作为抗心律失常药应用。

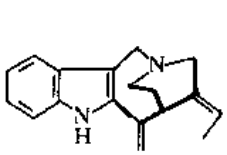
通过生源途径[247]，如图17所示，可以说明金鸡纳生物碱与单萜吲哚生物碱是有着密切的关系。

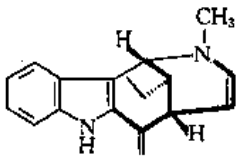
11.8.3.　其　他

一些来源于白坚木属(*Aspidosperma*)植物中的生物碱，结构中无色胺（**283**）单元，比色胺少一个碳原子，但其单萜部分与柯楠因型生物碱相同，因而根据其植物来源将其归属于此。

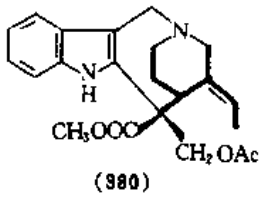
（1）阿巴利生　阿巴利生（apparicine）[3463-93-2]（**378**），$C_{18}H_{20}N_2$，分子量264.35。熔点178℃，$[\alpha]_D^{27}$ +177°($CHCl_3$)。来源于白坚木属植物 *A. dasycarpon* A. DC中。

（2）乌勒因　乌勒因（uleine）[517-81-7]（**379**），$C_{18}H_{20}N_2$，分子量264.35。来源于 *A. subincanum* 中。


(378)


(379)

（3）互勒萨明　互勒萨明（vallesamine）[3368-87-4]（**380**），$C_{22}H_{26}N_2O_4$，分子量382.44。熔点162～165℃，$[\alpha]_D^{27}$ +165°。


(380)

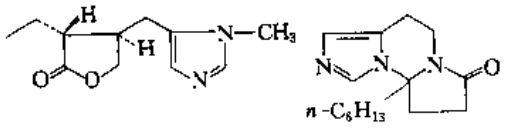
12.　来源于组氨酸的生物碱

（1）毛果芸香碱　毛果芸香碱（匹鲁卡品，pilocarpine）[92-13-7]（**3**），$C_{11}H_{16}N_2O_2$，分子量208.25。熔点34℃，其硝酸盐熔点173.5～174℃（分解）。$[\alpha]_D$ +77～+83°。由拉丁美洲产毛果芸香（*Pilocarpus jaborandi* Holmes）叶中分出。临床上用于青光眼治疗。

（2）毛果芸香次碱　毛果芸香次碱（pilocarpidine）[127-67-3]（**4**），$C_{10}H_{14}N_2O_2$，分子量194.23。油状液体，$[\alpha]_D^{20}$ +81.3°。来源同（**3**）。

（3）异毛果芸香碱　异毛果芸香碱（isopilocarpine）[531-35-1]（**381**），$C_{11}H_{16}N_2O_2$，分子量208.25。油状液体，$[\alpha]_D$ +50°。亦来源于毛果芸香叶。

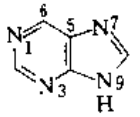
（4）算盘子碱　算盘子碱（glochidine）（**382**），$C_{15}H_{23}N_3O$，分子量261.25。熔点65～67℃。来源于大戟科算盘子属（*Glochidion* sp.）植物[248]。


(381)　　(382)

此类生物碱生源上是由组氨酸衍变而来，而化学结构则属于咪唑（imidazole）衍生的生物碱。

13. 嘌呤类生物碱

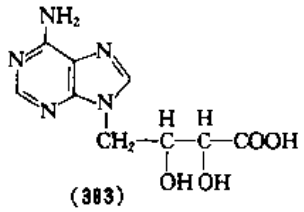
嘌呤(purine)是由咪唑和嘧啶并合而成。由嘌呤衍生的生物碱,无氨基酸参与生物合成,在植物界分布较为普遍。



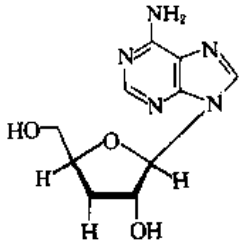
嘌呤

(1) 香菇嘌呤 香菇嘌呤(eritadenine)[23918-98-1](**383**),$C_9H_{11}N_5O_4$,分子量253.22。(*R*)-6-amino-α,β-dihydroxy-9*H*-purine-9-butanoic acid。熔点279℃(分解),$[\alpha]_D^-$+50°(0.1mol/L NaOH),$[\alpha]_D$+15°(1mol/L HCl)。由香菇(*Lentinus edodes* Sing.)中分得。具有显著降低血液胆甾醇、甘油三酯、磷脂的活性[249]。

(2) 虫草碱 虫草碱(cordycepin) [73-03-0](**384**),$C_{10}H_{13}N_5O_3$,分子量251.24。熔点230~231℃,$[\alpha]_D^{25}$−35°(H_2O)。得自东北虫草(*Cordyceps militaris* Link.)中。具抗菌活性。



(383)

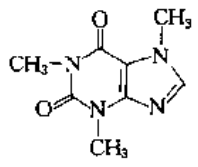


(384)

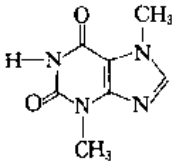
(3) 咖啡因 咖啡因(caffeine)[58-08-2](**385**),$C_8H_{10}N_4O_2$,分子量194.19。3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1*H*-purine-2,6-dione;1,3,7-trimethylxanthine。熔点238℃(178℃升华)。

(4) 可可碱 可可碱(theobromine)[83-67-0](**386**),$C_7H_8N_4O_2$,分子量180.17。3,7-dimethylxanthine。熔点357℃(290~295℃升华)。

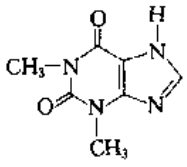
(5) 茶碱 茶碱(theophylline)[58-55-9](**387**),$C_7H_8N_4O_2$,分子量180.17。1,3-dimethylxanthine。熔点270~274℃。



(385)

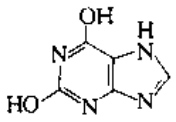


(386)



(387)

(**385**)、(**386**)、(**387**)3个生物碱均系黄嘌呤(xanthine)衍生物。存在于山茶科植物茶(*Camellia sinensis* O. Ktze.)的叶中,咖啡因也存在咖啡中,可可碱则为可可豆(*Theobroma cacao* L.的种子)的主要成分。咖啡因为中枢神经兴奋药,茶碱和可可碱为利尿药,并能松弛平滑肌。茶碱常和乙二胺制成复合物称氨茶碱(aminophylline),临床上治疗支气管哮喘。



黄嘌呤

14. 萜类生物碱

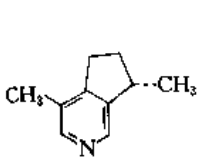
14.1. 单萜衍生物

由单萜(monoterpene)衍生的生物碱,是由2mol异戊烯排列组成,植物体分布也较为广泛。

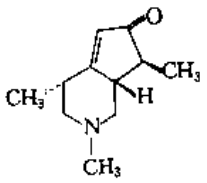
(1) 猕猴桃碱 猕猴桃碱(actinidine)[524-03-8](**388**),$C_{10}H_{13}N$,分子量147.21。其苦味酸盐熔点143℃。是吡啶单萜烯类生物碱。来源于猕猴桃科猕猴桃属植物(*Actinidia polygama* Miq.)枝叶和 *A. arguta* Planch 全草[250]。

(2) 黄钟花碱 黄钟花碱(tecomanine,tecomine)[6878-83-7](**389**),$C_{11}H_{17}NO$,分子量179.25。液体,$[\alpha]_D^{25}$−175°($CHCl_3$),其苦味酸盐熔点179.5~180.5℃。是紫葳科黄钟花属植物 *Tecoma stans* Juss. 中的活性成分。具有很强的降血糖作用。

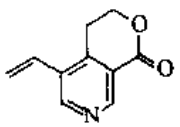
(3) 龙胆碱 龙胆碱(gentianine)[439-89-4](**390**),$C_{10}H_9NO_2$,分子量175.18。熔点82~83℃。提自龙胆科大叶龙胆(*Gentiana macrophylla* Pall.)根[251]。有一定抗炎活性。



(388)



(389)



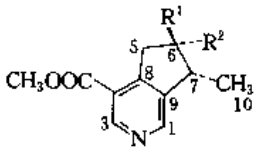
(390)

(4) 坎特里碱 坎特里碱(cantleyine)[30333-81-4](**391**),$C_{11}H_{13}NO_3$,分子量207.22。熔点130℃,$[\alpha]_D^{20}$−40°±2°($CHCl_3$)。来源于茶茱萸科植物 *Cantleya corniculata* (Becc.)Howard[252]。

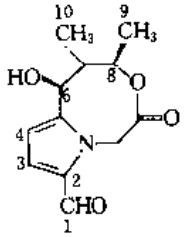
(5) 异坎特里碱 异坎特里碱(isocantleyine)(**392**),$C_{11}H_{13}NO_3$,分子量207.22。熔点124~125℃,$[\alpha]_D^{26}$+18.2°($CHCl_3$)。由玄参科植物阴行草(*Siphonostegia chinensis* Benth.)地上部分[253]分出。是(**391**)的C-6

差向异构体。

(6) 广金钱草碱　广金钱草碱(desmodimine)(**393**),$C_{12}H_{15}NO_4$,分子量 237.26。为无色树胶状物,结构由一个吡咯环与一个含氮八元内酯环并合而成。由豆科山蚂蝗属植物广金钱草[*Desmodium styracifolium* (Osbeck)Merr.]中分出[254]。



(**391**) $R^1=H, R^2=OH$
(**392**) $R^1=OH, R^2=H$

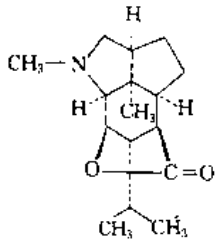


(**393**)

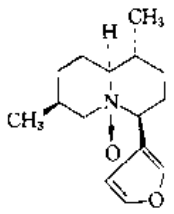
14.2. 倍半萜衍生物

(1) 石斛碱　石斛碱(dendrobine)[2115-91-5](**394**),$C_{16}H_{25}N_2$,分子量 253.27,dendroban-12-one。熔点 134.5～136℃,$[\alpha]_D$ −48.4°($CHCl_3$)。来源于兰科植物金钗石斛(*Dendrobium nobile* Linal.)的茎中。具有止痛、退热作用。

(2) 萍蓬草定碱　萍蓬草定碱(nupharidine)[468-89-3](**395**),$C_{15}H_{23}NO_2$,分子量 249.34。熔点 220～221℃,$[\alpha]_D$ +15°。由睡莲科植物欧洲萍蓬草(*Nuphar lateum* Sibth. et Sm.)根茎和小萍蓬草(*N. pumila* DC.)中提得[255]。具有显著解痉和降压作用。

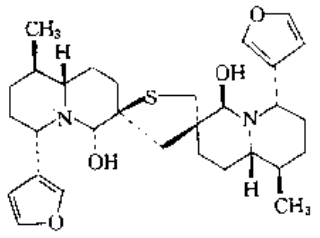


(**394**)



(**395**)

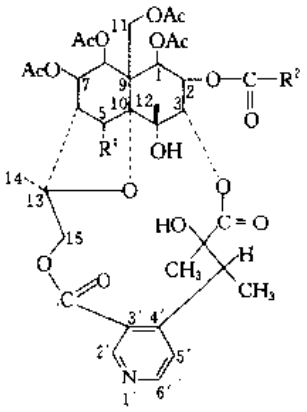
(3) 黄萍蓬草碱　黄萍蓬草碱(nuphleine)[30343-70-5](**396**),$C_{30}H_{42}N_2O_4S$,分子量 526.72。玻璃状固体,$[\alpha]_D^{25}$ +44.5°($CHCl_3$)。是双倍半萜类生物碱,得自 *N. luteum ssp. macrophyllum* Beal. 根茎。有抗菌活性。



(**396**)

(4) 异雷公藤春碱　异雷公藤春碱(isowiefortrine)(**397**),$C_{41}H_{47}NO_{20}$,分子量 873.27。熔点 329～331℃。

(5) 雷公藤明碱　雷公藤明碱(wilfordsine)(**398**),$C_{43}H_{49}NO_{19}$,分子量 883.29。熔点 176～178℃。



(**397**) $R^1=\alpha$-OAc, $R^2=$ 

(**398**) $R^1=\beta$-OAc, $R^2=$ 

(**397**)、(**398**)是一对 C-5 差向异构体,且在倍半萜母核 C-2 位所连酰基不同,前者为 β-呋喃甲酰基,后者为苯甲酰基,其余完全一致[256]。两者均由卫矛科雷公藤(*Tripterygium wilfordii* Hook. f.)根皮中分出,均具有免疫抑制活性,并发现(**397**)对白血病细胞有抑制作用。

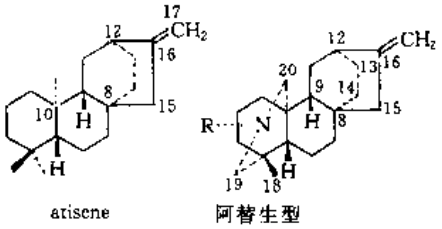
14.3. 二萜衍生物

14.3.1. 乌头生物碱[257]

乌头生物碱多分布于毛茛科乌头属(*Aconitum*)、翠雀属(*Delphinium*)和飞燕草属(*Consolida*)植物。生源上认为是由四环二萜或五环二萜类化合物与 1mol β-胺基醇、甲胺或乙胺的氮原子形成一个有取代的哌啶环而成的。按其骨架又分成 C_{19}和 C_{20}二萜类生物碱。

(1) C_{20}二萜类生物碱,此类生物碱分子中含氧取代基较少,结构相对较为简单,毒性亦较低,在植物体中含量不高,常伴随 C_{19}二萜类生物碱同存。根据结构中(C-15)—(C-16)链的连接位置不同,又分为 3 种类型。

a. 阿替生(atisine)型　(C-15)－(C-16)链和 C-12相连,与二萜 atisene 骨架相对映。此类代表性化合物如下。

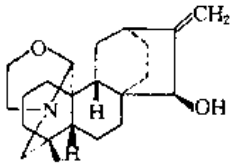


atisene　　阿替生型

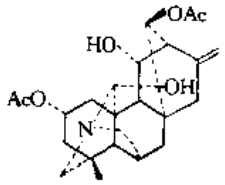
(a) 阿替生　阿替生(atisine)[166-43-3](**399**),

$C_{22}H_{33}NO_2$，分子量343.49。熔点57～60℃，其盐酸盐熔点311～312℃（分解），$[\alpha]_D^{23}$ +25°。由毛茛科植物（*Aconitum anthora* L.）根中提得。

（b）关附甲素　关附甲素（guanfu base A，GFA）[1394-48-5]（**400**），$C_{24}H_{31}NO_6$，分子量429.50。熔点119℃，$[\alpha]_D^{23}$ +49°（$CHCl_3$）。由黄花乌头（*A. koreanum*）根（关白附子）中分出。具良好的抗心律不齐的活性，已推荐临床应用[258]。并以其为先导化合物，进行结构简化的研究，寻找活性高、毒副作用小的抗心律失常药。初步认为关附甲素分子中丙二醇胺 —COH—COH—C—N 结构可能与关附甲素的抗心律失常活性密切相关[259]。

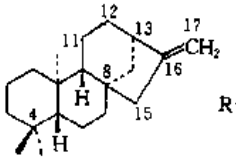


(399)

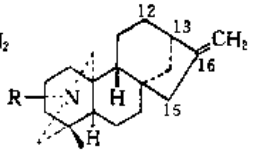


(400)

b. 维特钦（veatchine）型　（C-15）—（C-16）链与C-13相连，与二萜（－）kaurene骨架相对映。其代表化合物如下。

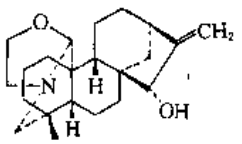


（－）kaurene



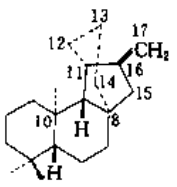
维特钦型

（a）维特钦　维特钦（veatchine）[76-53-9]（**401**），$C_{22}H_{33}NO_2$，分子量343.49。熔点119～120℃，$[\alpha]_D^{27.5}$ −69.01°（$CHCl_3$）。

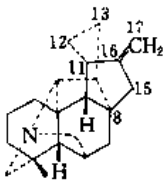


(401)

c. 德尔卢汀（delnudine）型　结构中（C-15）-（C-16）链与C-11相连，与二萜delnudene骨架相对映。其代表性化合物如下。

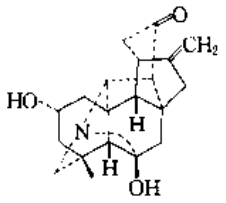


delnudene



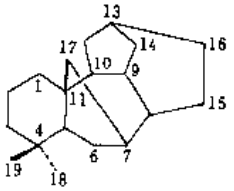
德尔卢汀型

（a）德尔卢汀　德尔卢汀（delnudine）[26503-54-8]（**402**），$C_{19}H_{23}NO_3$，分子量313.38。熔点235～237℃。由翠雀属植物 *D. denudatum* 的种子中提得。

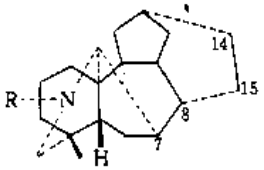


(402)

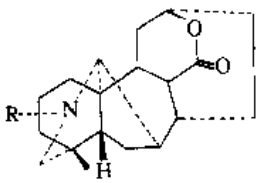
（2）C_{19}二萜类生物碱　此类生物碱毒性大，分子中含有较多的含氧基团，通常有3～5个CH_3O—，同时又有2～5个—OH，多数情况是有2个—OH与酸结合成酯，常见的是一个—OH与HAc结合成酯，另一个为芳香酯基；一元酯亦存在植物体，但数目不及二元酯。其基本骨架是由6个环并合而成，可视为由atisine型演变而来，即其分子中（C-8）—（C-9）键断裂，生成（C-7）—（C-20）和（C-9）—（C-14）两个键，再失去C-17环外次甲基而形成，与二萜aconane骨架相对应。根据结构类型或取代基不同，分为乌头碱（aconitine）型、牛扁碱（lycoctonine）型、热解（pyro-delphinine）型和内酯（lactone或hateratisine）型。这4种类型区别是：乌头碱型的C-7位没有含氧功能基取代，牛扁碱型在C-7位有含氧功能基取代，热解型是具有桥头双键［$\Delta^{8(15)}$］的烯类化合物，内酯型则是C环因有氧原子参与而成为δ-内酯。



aconane



乌头碱型
牛扁碱型(7-OR)
热解型($\Delta^{8(15)}$)



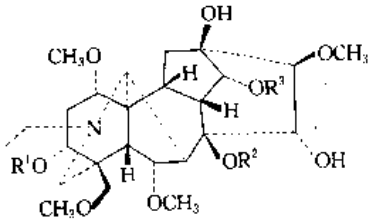
内酯型

a. 乌头碱型生物碱

（a）乌头碱　乌头碱（aconitine）[302-27-2]（**403**），$C_{34}H_{47}NO_{12}$，分子量645.72。20-ethyl-1α，6α，16β-

trimethoxy-4-methoxymethylaconitane-3α,8β,13β,14α,15α-pentol-8-acetate 14-benzoate。熔点 204℃，$[\alpha]_D$ +17.3℃。是双酯类生物碱，毒性极大，若将其水解，除去 1mol 醋酸生成苯甲酰乌头原碱（picraconitine）[466-24-0]（**404**），毒性小得多，进一步水解除去苯甲酰基生成乌头原碱（aconine）（**405**），则毒性极小。

（b）3-乙酰乌头碱　3-乙酰乌头碱（3-acetylaconitine）（**406**），$C_{36}H_{49}NO_{12}$，分子量 687.76。熔点 196～197℃，$[\alpha]_D$ +18.6°（$CHCl_3$）。由伏毛铁棒锤（*A. flavum* Hand.-Mazz.）中分出。对动物的心脏毒性和急性毒性比乌头碱小。有明显的镇痛、抗炎、局部麻醉和解热作用[260]，已用于临床。



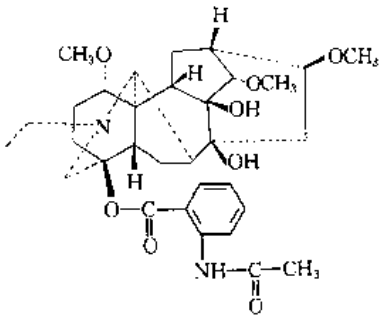
（**403**）R^1 = H, R^2 = Ac, R^3 = —CO—

（**404**）R^1 = H, R^2 = H, R^3 = —CO—

（**405**）R^1, R^2, R^3 = H

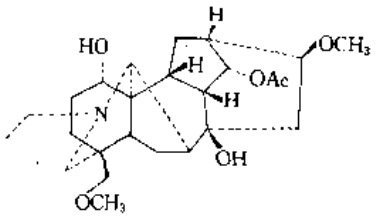
（**406**）R^1, R^2 = Ac, R^3 = —CO—

（c）高乌碱　高乌碱（拉巴乌头碱，lappaconitine）[32854-75-4]（**407**），$C_{32}H_{44}N_2O_8$，分子量 584.69。熔点 224～225℃，$[\alpha]_D^{25}$ +27.0°（$CHCl_3$）[261]。由高乌头（*A. sinomontanum* Nakai）中分得。药理活性与（**406**）相似，亦已用于临床。



（**407**）

（d）康德分碱　康德分碱（condelphine）[7633-69-4]（**408**），$C_{25}H_{39}NO_6$，分子量 449.57。熔点 158～159℃，$[\alpha]_D$ +26.8°。来源于 *D. denudatum* 和 *D. confusum* Pop. 中。临床用于帕金森氏综合症、痉挛等[262]。



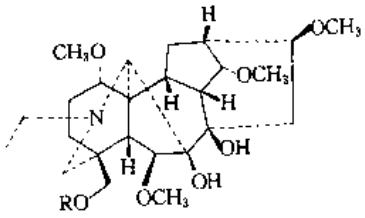
（**408**）

b. 牛扁碱型生物碱

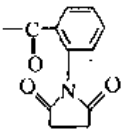
（a）牛扁次碱　牛扁次碱（lycoctonine）[26000-17-9]（**409**），$C_{25}H_{41}NO_7$，分子量 467.59。20-ethyl-4-hydroxymethyl-1α, 6β, 14α, 16β-tetramethoxyaconitane-7β, 8β-diol。熔点 143℃，$[\alpha]_D^{20}$ +53°（EtOH）。

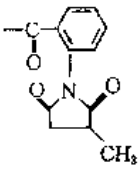
（b）牛扁碱　牛扁碱（lycaconitine）[25867-19-0]（**410**），$C_{38}H_{48}N_2O_{10}$，分子量 668.76。lycoctonine-*N*-succinylanthranilic acid ester。熔点 111～114℃，$[\alpha]_D$ +42°。

（c）甲基牛扁碱　甲基牛扁碱（methyllycaconitine）[21019-30-7]（**411**），$C_{37}H_{50}N_2O_{10}$，分子量 682.78。熔点 130℃，$[\alpha]_D$ +49°。



（**409**）R = H

（**410**）R = 

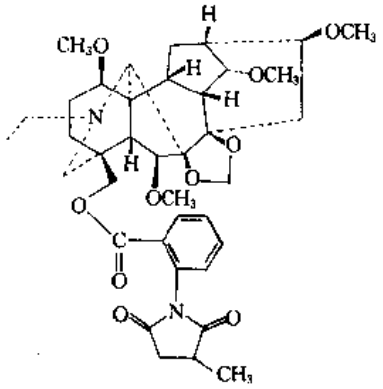
（**411**）R = 

此 3 个生物碱均可由牛扁（*A. lyctonum* L.）的根中分离得到，且都具有肌松作用[263]。

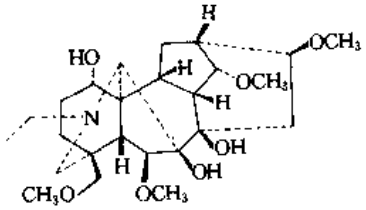
（d）高飞燕草碱　高飞燕草碱（elatine）[26000-16-8]（**412**），$C_{38}H_{50}N_2O_{10}$，分子量 694.79。熔点 233～235℃，$[\alpha]_D$ +3°（$CHCl_3$）。来源于高飞燕草（*D. elatum*）。系竞争型肌松剂，并有神经节阻断作用，临床治疗帕金森氏综合症。

（e）硬飞燕草碱　硬飞燕草碱（delsoline）[509-18-2]（**413**），$C_{25}H_{41}NO_7$，分子量 467.59。熔点 216～217℃，$[\alpha]_D^{24}$ +54°（$CHCl_3$）。来源于赣皖乌头（*A. finetianum*

Hand-Mazz）根和硬飞燕草（*D. consolida* L.）种子。有明显的松弛平滑肌作用，临床治疗急性菌痢和肠炎[264]。



(412)

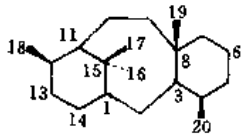


(413)

乌头生物碱波谱特征，可参阅有关文献[265]。

14.3.2. 红豆杉生物碱[266]

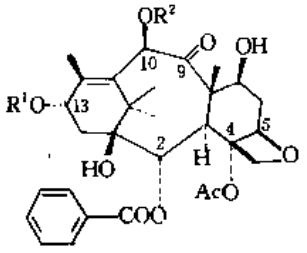
（1）紫杉醇 紫杉醇（taxol）[33069-62-4]（**414**），$C_{47}H_{51}NO_{14}$，分子量853.92。5β,20-epoxy-1,2α,4,7β,10β,13α-hexahydroxytax-11-en-9-one 4,10-diacetate 2-benzoate 13-ester with (2*R*,3*S*)-*N*-benzoyl-3-phenylisoserine。熔点213～216℃（分解），$[\alpha]_D^{20}$ −49°（CH_3OH）。是由紫杉烷（taxane）衍生的生物碱[5]。紫杉烷具有$C_6/C_8/C_6$组成的三环二萜的基本骨架。紫杉醇是由红豆杉属植物短叶红豆杉（*Taxus brevifolia*）的树皮中分离得到。临床用于卵巢癌、乳腺癌的治疗，对肺癌、黑色素瘤等亦有较好疗效。由于它的结构新颖、抗癌活性显著，对微管蛋白有促进聚合、抑制微管蛋白解聚的作用，引起医药界极大重视。从植物科属亲缘关系扩大研究范围，至今由红豆杉属植物中分离出此类生物碱已达36个，但紫杉醇抗癌活性仍是其中最强的[267]。同时开展了半合成紫杉醇与类似物的工作[268]，对结构进行了改造，初步探讨了构效关系。

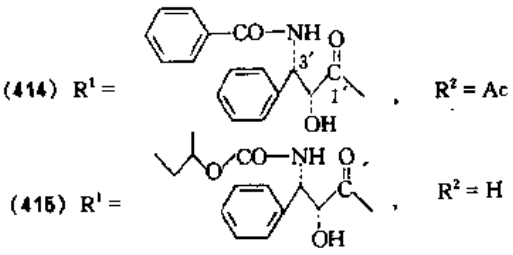


紫杉烷

（2）泰素苷尔 泰素苷尔（taxotere）（**415**），$C_{43}H_{53}NO_{14}$，分子量807.86。是以红豆杉属某些植物枝叶中含量高的10-deacetyl baccatin Ⅲ（**415a**）（熔点234～236℃）为前体半合成而得的紫杉醇类似物[269]。它的活性强于紫杉醇，已完成Ⅱ期临床试验，正式上市。

（3）三尖杉曼碱 三尖杉曼碱（cephalomannine）[71610-00-9]（**416**），$C_{45}H_{53}NO_{14}$，分子量831.88。熔点184～186℃，$[\alpha]_D$ −41°。分离于*T. wallichiana* Zucc. 和其他红豆杉属植物。抗癌活性和紫杉醇相当，并将其转化为紫杉醇[270]。

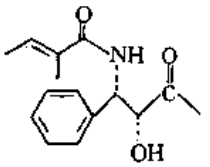




(414) R^1 = , R^2 = Ac

(415) R^1 = , R^2 = H

(415a) R^1, R^2 = H

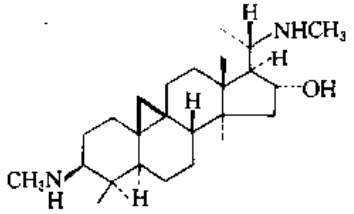


(416) R^1 = , R^2 = Ac

紫杉醇的全合成亦已获得成功[271]。

14.4. 三萜衍生物

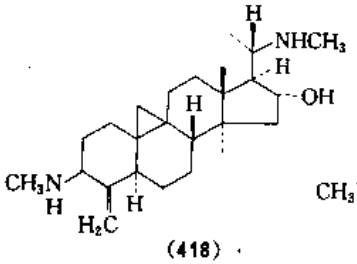
（1）环常绿黄杨碱D 环常绿黄杨碱D（cyclovirobuxine D）[860-79-7]（**417**），$C_{26}H_{46}N_2O$，分子量402.64。熔点221～224℃（分解），$[\alpha]_D$ +63°（$CHCl_3$）[272]。临床用于治疗风湿性心脏病、冠心病有一定疗效，并具有抗心律失常作用。



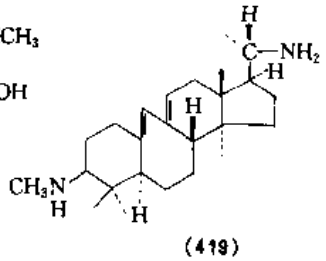
(417)

(2) 环黄杨碱 D　环黄杨碱 D (cyclobuxine D) [2241-90-9] (**418**)，$C_{25}H_{42}N_2O$，分子量 386.60。熔点 245～247℃ (分解)，$[\alpha]_D^{23}$ +98° ($CHCl_3$)[273]。

(3) 黄杨烯碱 G　黄杨烯碱 G (buxenine) [6246-56-6] (**419**)，$C_{25}H_{42}N_2$，分子量 370.60。无定形固体，$[\alpha]_D^{20}$ +20° ($CHCl_3$)[274]。

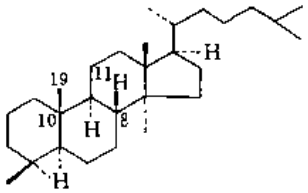


(418)



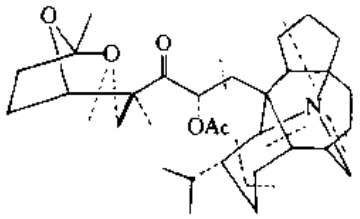
(419)

上述 3 个生物碱，由黄杨科黄杨属 (*Buxus*) 植物中分出，是以三萜类羊毛甾烷 (lanostane) 为骨架衍生的，在 C-9、C-19位形成环丙烷环或 B 环扩环成为七元环，同时在结构中引入 $\Delta^{1(9)(19)}$和 $\Delta^{9(11)}$两个双键。



羊毛甾烷

(4) 交让木碱　交让木碱 (daphniphylline) [15007-67-7] (**420**)，$C_{32}H_{49}NO_5$，分子量 527.72。其盐酸盐熔点 238～240℃，$[\alpha]_D$ +43.7° ($CHCl_3$)[275]。来源于交让木科交让木属植物 *Daphniphyllum macropodium* Miquel 中。亦认为属于三萜类生物碱。



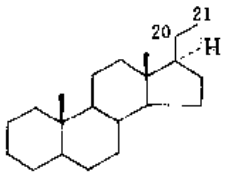
(420)

15. 甾类生物碱

甾 (steroid) 类生物碱数目较多，结构亦较复杂，可分为以下 3 类。

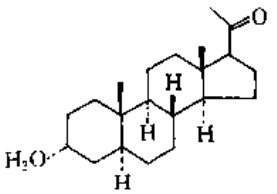
15.1. 孕甾烷衍生物

由孕甾烷 (pregnane) 衍生的生物碱多具 C_{21}骨架。



孕甾烷

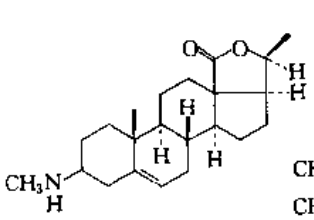
(1) 丰土明　丰土明 (funtumine)　[474-45-3] (**421**)，$C_{21}H_{35}NO$，分子量 317.50。3-amino-(3α,5α)-pregnan-20-one。熔点 126℃，$[\alpha]_D$ +95° ($CHCl_3$)。可由夹竹桃科植物阔叶丝胶树 (*Funtumia latifolia* Stapf.) 的树皮和叶中提出。对动物在体心脏有兴奋作用，也能促进呼吸，有扩张血管而降低血压、解热和局麻等作用。



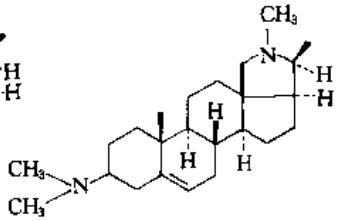
(421)

(2) 倒缀木碱　倒缀木碱 (paravallarine) [510-31-6] (**422**)，$C_{22}H_{33}NO_2$，分子量 343.49。熔点 181℃，$[\alpha]_D$ −52°。来源于倒缀木属植物倒缀木 (*Paravallaris macrophylla* Pierre) 中。

(3) 康里新　康里新 (conessine)　[486-06-5] (**423**)，$C_{24}H_{40}N$，分子量 356.58。*N*,*N*-dimethyl-3β-con-5-enin-3-amine。熔点 127～128.5℃，$[\alpha]_D^{20}$ +25.3° (无水 EtOH)。可由止泻木属植物止泻木 (*Holarrhena antidysenterica* Wall.) 树皮、根皮中提出。具有抗阿米巴原虫、抑制结核菌生长的作用，亦有麻醉作用，不过毒性较大。



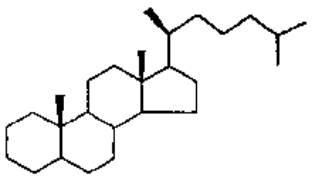
(422)



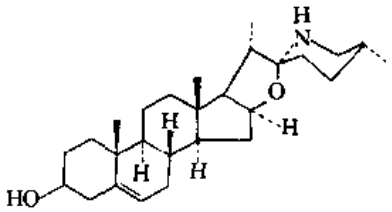
(423)

15.2. 胆甾烷衍生物

由胆甾烷 (cholestane) 衍生的生物碱，多具 C_{27}碳架。



胆甾烷



(424)

(1) 茄定碱 茄定碱 (solasodine) [126-17-0] (**424**)，$C_{27}H_{43}NO_2$，分子量 413.62。spirosol-5-en-3-ol。熔点 200～202℃，$[\alpha]_D^{25}$ -98° (CH_3OH)。来源于澳洲茄 (*Solanum aviculare* Forst.) 果实。有抗炎、解热作用，对受孕小鼠和欧洲大鼠有胚毒和致畸胎作用。

(2) 辣茄碱 辣茄碱 (solanocapsine) [639-86-1] (**425**)，$C_{27}H_{46}N_2O_2$，分子量 430.65。3-amino-16,23-epoxy-16,28-secosolanidan-23-ol。熔点 213～215℃，$[\alpha]_D^{20}$ +26.3° (CH_3OH)。由辣茄 (*S. capsica* Link) 叶中提出。有抗结核杆菌和肺炎双球菌的作用[L276]。

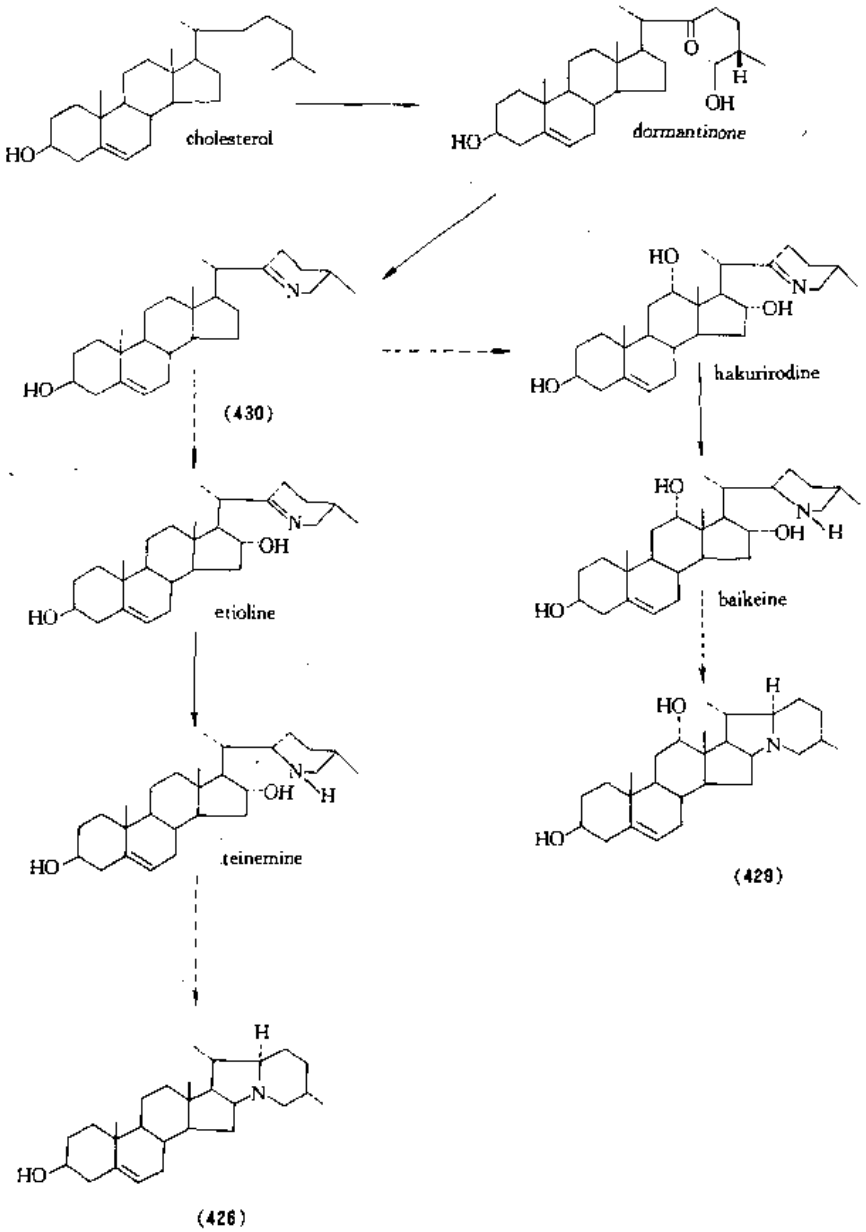
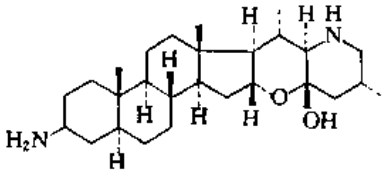


图 18 胆甾烷类生物碱的生源途径



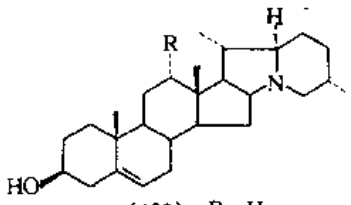
(425)

(3) 茄次碱　茄次碱 (solanidine) [80-78-4] (**426**)，$C_{27}H_{43}NO$，分子量 397.62。solanid-5-en-3β-ol。熔点 218～219℃，$[\alpha]_D^{21}$ −29° ($CHCl_3$)。来源于马铃薯 *S. tuberosum* L. 芽。

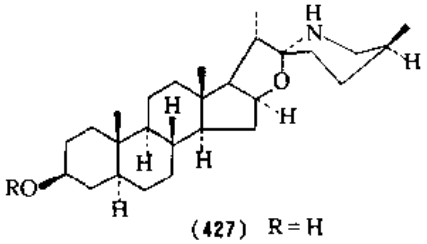
(4) 番茄次碱　番茄次碱(tomatidine)[17406-45-0] (**427**)，$C_{27}H_{45}NO_2$，分子量 415.64。(3β,5α,22β,25*S*)-spirosolan-3-ol。熔点202～206℃，$[\alpha]_D^{25}$ +8° ($CHCl_3$)。是制药工业上合成甾体激素的原料，由水解番茄碱(**428**)而制得。

(5) 番茄碱　番茄碱 (tomatine) [17406-45-1] (**428**)，$C_{50}H_{83}NO_{21}$，分子量 1034.22。熔点 263～268℃，$[\alpha]_D^{20}$ −18° (py)。是番茄次碱 (**427**) 的四糖甙，大量存在于番茄 (*Lycopersicon esculentum* Mill) (tomato) 的叶中。有显著的抗真菌和抗炎作用。

(6) 红介藜芦碱　红介藜芦碱 (rubijervine) [79-58-3] (**429**)，$C_{27}H_{43}NO_2$，分子量 413.62。solanid-5-ene-3β,12α-diol。熔点 240～246℃，$[\alpha]_D^{25}$ +19.0° (EtOH)。来源于藜芦属 (*Veratum*) 植物。具抗真菌活性。



(**426**)　R = H
(**429**)　R = OH



(**427**)　R = H

(**428**)　R = xyl $\frac{1\text{-}3}{\beta}$ glc $\frac{1\text{-}4}{\beta}$ gal· $\frac{}{\beta}$ glc (β 1-2)

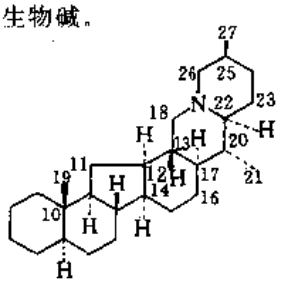
在生源上[277]认为此类生物碱是以胆甾醇 (cholesterol) 为前体。其关键中间化合物是藜芦生碱(verazine) [14320-81-1] (**430**)，熔点 176～178℃，$[\alpha]_D^{24}$ −89.7° ($CHCl_3$)。属于胆甾烷类生物碱，侧链上有一个含氮的六元环，且已由藜芦属植物中分离得到。由它可形成各种胆甾烷类生物碱，其生源途径如图 18 所示。

15.3.　异甾衍生物

异甾 (isosteroid) 类生物碱与甾类生物碱相比，C 环上少了一个亚甲基，D 环上则多一个亚甲基，故又称 C-去甲-D-高甾体 (C-*nor*-D-homosteroid) 生物碱，是由异甾核与喹诺里西啶并合而成。依其杂环结构不同，又分为下列 3 种类型。

15.3.1.　瑟文型异甾生物碱

瑟文 (cevine) 型异甾生物碱多分布于贝母属 (*Fritillaria*) 和藜芦属 (*Veratrum*) 植物中，是以 cevane 为骨架衍生的一类生物碱。

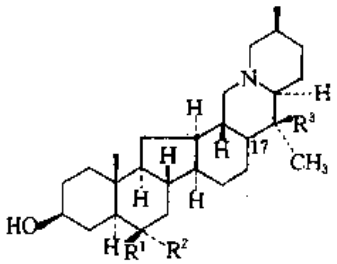


cevane

(1) 贝母碱　贝母碱 (贝母甲素，peimine) [23496-41-5] (**431**)，$C_{27}H_{45}NO_3$，分子量431.64。5α-cevane-3β,6α,20β-triol。熔点 223～224℃，$[\alpha]_D^{16}$ −19.4° (EtOH)。由浙贝母 (*fritillaria thunbergii* Miq.) 鳞茎中分出[278]。

(2) 贝母乙素　贝母乙素 (去氢贝母碱，peiminine) [18059-10-4] (**432**)，$C_{27}H_{43}NO_3$，分子量 429.62。3β,20β-dihydroxy-5α-cevan-6-one。熔点 212～213℃，$[\alpha]_D$ −62.5° (EtOH)。亦来源于浙贝母。

(3) 新贝甲素　新贝甲素(sinpeinine A)[96997-98-7] (**433**)，$C_{27}H_{43}NO_2$，分子量 413.62。3β-hydroxy-5α,17β-cevan-6-one。熔点 186～189℃，$[\alpha]_D^{30}$ −52.3° (CH_3OH)。由新疆贝母 (*F. walujewii* Rgl.) 鳞茎中分出[279]。



(**431**)　17αH
R¹ = H, R² = R³ = OH

(**432**)　17αH
R¹, R² = O, R³ = OH

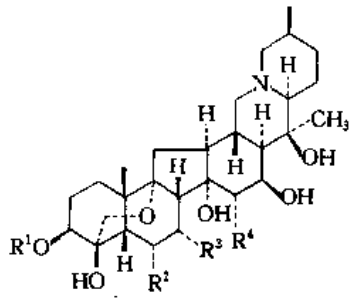
(**433**)　17βH
R¹, R² = O, R³ = H

贝母属植物品种较多，关于贝母属植物中异甾生物碱的研究文献上已有综述[280]。

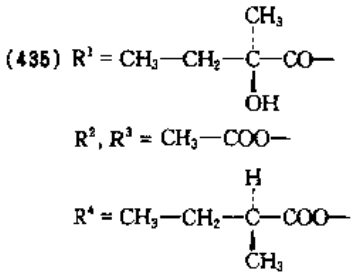
(4) 原危林碱 原危林碱（原藜芦因，protoverine）[76-45-9] (**434**)，$C_{27}H_{43}NO_9$，分子量525.62。4α,9-epoxycevane-3β,4β,6α,7α,14α,15α,16β,20β-octol。熔点220～222℃（分解），$[\alpha]_D^{20}$ −15.7°（py）。

(5) 原藜芦碱A 原藜芦碱A（protoveratrine A）[143-57-7] (**435**)，$C_{41}H_{63}NO_{14}$，分子量793.92。4α,9-epoxycevane-3β,4,6α,7α,14,15α,16β,20-octol 6,7-diacetate 3（*S*）-（2-hydroxy-2-methyl butanoate）15（*R*）-（2-methyl butanoate）。熔点267～269℃（分解），$[\alpha]_D^{25}$ −40.5°（py）。有降压作用。

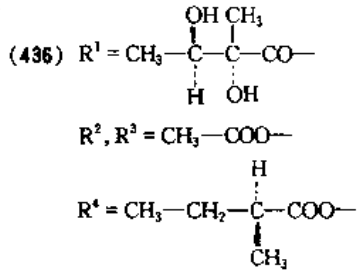
(6) 原藜芦碱B 原藜芦碱B（protoveratrine B）[124-97-0] (**436**)，$C_{41}H_{63}NO_{15}$，分子量809.92。熔点268～270℃（分解），$[\alpha]_D^{25}$ −37°（py）。与原藜芦碱A一样，都是原危林碱（**434**）的四元酯，均存在于白藜芦（*V. album* L.）和绿藜芦（*V. viride* Ait.）的根茎中。



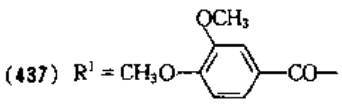
(**434**) R^1 = H R^2, R^3, R^4 = OH



(**435**) R^1 = CH_3—CH_2—C(CH$_3$)(OH)—CO—
R^2, R^3 = CH_3—COO—
R^4 = CH_3—CH_2—CH(CH$_3$)—COO—



(**436**) R^1 = CH_3—C(OH)(H)—C(CH$_3$)(OH)—CO—
R^2, R^3 = CH_3—COO—
R^4 = CH_3—CH_2—CH(CH$_3$)—COO—



(**437**) R^1 = CH_3O—(OCH$_3$)C$_6$H$_3$—CO—
R^2, R^3 = H
R^4 = OH

(7) 藜芦酰棋盘花碱 藜芦酰棋盘花碱（veratroyl zygadenine）(**437**)，$C_{36}H_{51}NO_{10}$，分子量657.77。熔点278～280℃（分解），$[\alpha]_D^{20}$ +33.1°（py）。来源于白藜芦和黑藜芦根茎。

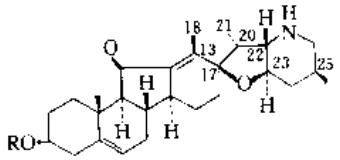
藜芦属植物生物碱研究概况，可参阅文献[281]。

15.3.2. 介藜芦碱型异甾生物碱

介藜芦碱（jervine）型异甾生物碱与瑟文型区别，在于C-18和N原子间无价键相连，即E环开裂，而在C-17、C-23间引入螺氧桥，构成一个五元呋喃环。

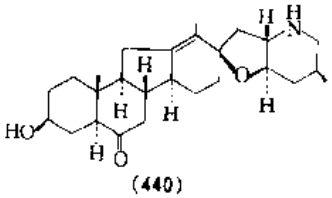
(1) 介藜芦碱 介藜芦碱（jervine）[469-59-0] (**438**)，$C_{27}H_{39}NO_3$，分子量425.59。17β,23β-epoxy-3β-hydroxyveratraman-11-one。熔点243.5～244.5℃，$[\alpha]_D^{20}$ −167.6°（$CHCl_3$）。由*V. grandiflorum*（Maxim.）Loes. F. 中分出，亦存在于白藜芦与绿藜芦中。

(2) 伪介藜芦碱 伪介藜芦碱（pseudojervine）[36069-05-3] (**439**)，$C_{33}H_{49}NO_8$，分子量587.76。17β,23β-epoxy-3β-（β-*D*-glucopyranosyloxy）veratraman-11-one。是（**438**）的C-3葡萄糖甙，同存于白藜芦和绿藜芦中。



(**438**) R = H
(**439**) R = D-glc

(3) 贝母辛 贝母辛（peimisine）[19773-24-1] (**440**)，$C_{27}H_{41}NO_3$，分子量427.60。熔点268～270℃，$[\alpha]_D^{20}$ −34.8°（CH_3OH）[282]。可由华西贝母（*F. siechuanica*）鳞茎中分出。



(**440**)

15.3.3. 藜芦碱型异甾生物碱

藜芦碱（veratramine）型生物碱是瑟文型生物碱E环开裂的衍生物，与介藜芦碱型区别在于C-17、C-23间无螺氧桥存在。

(1) 考瑟文 考瑟文（korsevine）[18209-21-7] (**441**)[283]，$C_{28}H_{45}NO_2$，分子量427.64。熔点169～170℃，$[\alpha]_D$ −84°（$CHCl_3$）。其氢溴酸盐熔点289～290℃。

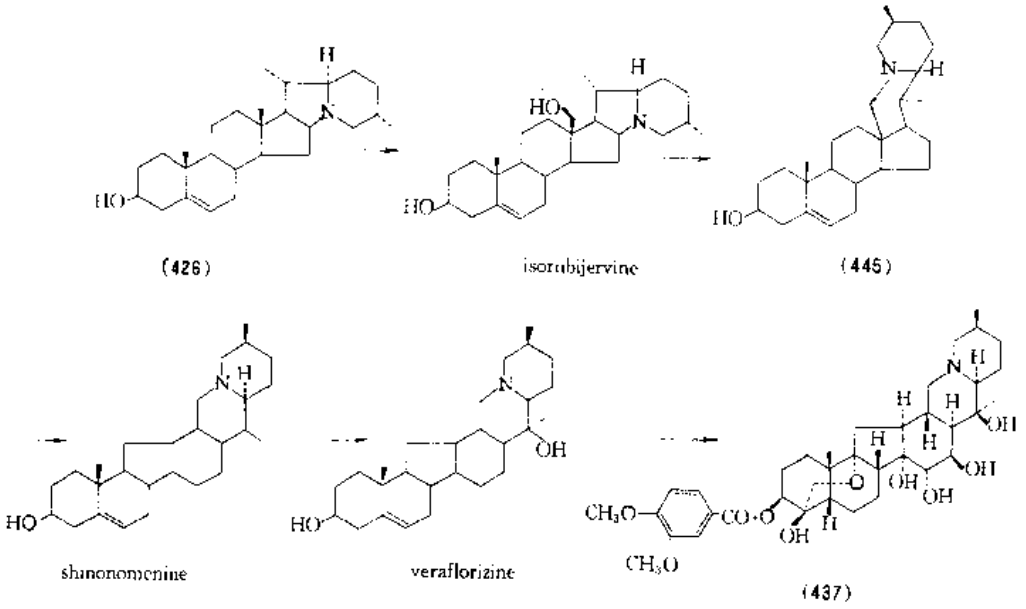
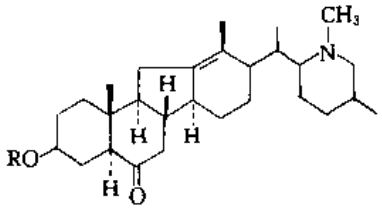


图 19　瑟文型异甾生物碱的生源途径

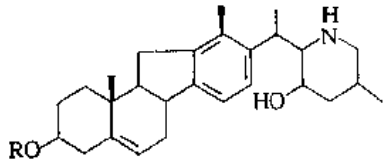
(2) 考瑟明　考瑟明 (korseminе) [74119-90-7] (**442**)[284], $C_{34}H_{55}NO_7$, 分子量 589.78。$[\alpha]_D$ 46.9° (CH_3OH)。是考瑟文 C-3 葡萄糖甙，二者同存于 *Korolkowia sewerzowii* Regel. 植物中。



(**441**) R = H
(**442**) R = D-β-glc

(3) 藜芦胺　藜芦胺 (veratramine) [60-70-8] (**443**), $C_{27}H_{39}NO_2$, 分子量 409.59。熔点 206～207℃, $[\alpha]_D^{25}$ −70° (CH_3OH)。来源于绿藜芦和其同属植物 *V. grandiflorum* (Maxim.) Loes. f. 中。

(4) 藜芦托碱　藜芦托碱 (veratrosine) [475-00-3] (**444**), $C_{33}H_{49}NO_7$, 分子量 571.73。熔点 236～239℃, $[\alpha]_D^{25}$ −53.0° (EtOH-$CHCl_3$)。是藜芦碱的 C-3 葡萄糖甙，存在于绿藜芦和白藜芦中。



(**443**) R = H
(**444**) R = D-β-glc

异甾生物碱，一般具有降压、抗炎、防治支气管扩张和解痉等生理活性。

异甾生物碱的生源，认为是由胆甾类生物碱转变而来的。前瑟文 (procevine) [468-24-6] (**445**) [$C_{27}H_{43}NO$, 分子量 397.62。熔点 235～237℃, $[\alpha]_D$ −12.2° ($CHCl_3$)] 则是转变过程中的重要中间体，并已由藜芦属植物中分离得到。因而提出如图 19 所示的生源途径[285]。

16. 大环生物碱类

16.1. 美登素类生物碱[286,287]

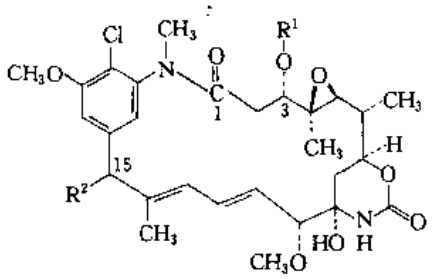
美登素类 (maytansinoid) 生物碱属于桥型大环内酯化合物 (ansamacrolide)，是指长链的两端结合在芳香环的非相邻的两个位置上形成的各大环化合物的总称。

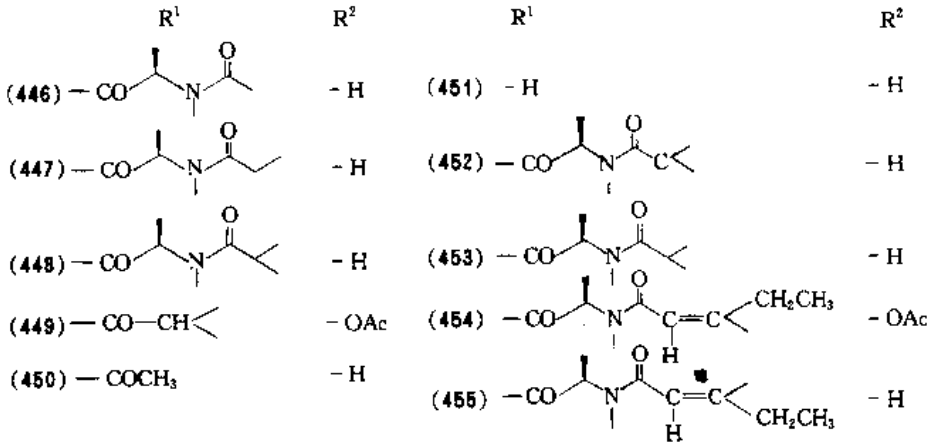
(1) 美登素　美登素 (maytansine) [35846-53-8] (**446**)[3], $C_{34}H_{46}ClN_3O_{10}$, 分子量 692.20。熔点 171～172℃, $[\alpha]_D^{26}$ −145° ($CHCl_3$)。由卫矛科卵叶美登木 (*Maytenus ovatus* Loes.) 果实中分离出的一个高效低毒抗癌活性成分。其结构经溴丙酰衍生物的单晶 X 射线衍射分析而确定，全合亦已获得成功[288]。

(2) 美登普林　美登普林 (maytanprine) [38997-09-0] (**447**), $C_{35}H_{48}ClN_3O_{10}$, 分子量 706.21, $N^{2'}$-deacetyl-$N^{2'}$-(1-oxopropyl) maytansine。熔点 178℃, $[\alpha]_D^{23}$ −126.9° ($CHCl_3$)。

(3) 美登布亭　美登布亭 (maytanbutine) [38997-10-3] (**448**), $C_{36}H_{50}ClN_3O_{10}$, 分子量 720.26。熔点 170～171℃, $[\alpha]_D^{30}$ −122° ($CHCl_3$)[289]。

(4) 美登布他新　美登布他新 (maytanbutacine) [62414-95-3] (**449**), $C_{34}H_{45}ClN_2O_{11}$, 分子量 693.19。15 (acetyloxy) -2′-de (acetylmethylamino) -2′-methylmaytansine。熔点 253～255℃, $[\alpha]_D^{31}$ −90° (EtOH)。





(5) 美登纳新 美登纳新 (maytannacine) [57103-69-2] (**450**), $C_{30}H_{39}ClN_2O_9$, 分子量 606.50。熔点 234～237℃, $[\alpha]_D^{23}$ −119° ($CHCl_3$)[290]。

(6) 美登醇 美登醇 (maytansinol) [57103-68-1] (**451**), $C_{28}H_{37}ClN_2O_8$, 分子量 565.08。O^3-de [2-(acetylmethylamino)-1-oxopropyl] maytansine。熔点 173～174.5℃, $[\alpha]_D^{23}$ −309° ($CHCl_3$)。是美登素类大环生物碱母体, 结构中无 C-3 酯键结构, 抗癌活性消失。而由其衍生的酯类化合物均具有抗癌活性, 说明 C-3 酯键结构与抗癌活性有密切关系。

为了寻找含量高的植物资源, 发现同科植物 (*Putterlickia verrucosa* Szyszyl.) 中的美登素含量高, 约为美登木中的 60 倍 (12mg/1kg), 是目前已知含美登素最丰富植物资源[291]。从中国云南美登木 (*M. hookerii* Loes.)[292]、广西美登木 (*M. quangsiensis* Cheng et Sha)[293]等植物中亦分离出美登素与其他已知此类生物碱[294]。

(7) 蛇藤醇 蛇藤醇 (colubrinol) [50657-33-5] (**452**), $C_{36}H_{50}ClN_3O_{11}$, 分子量 735.50。$N^{2'}$-deacetyl-15-hydroxy-$N^{2'}$-(2-methyl-1-oxopropyl) maytansine。熔点 194～196℃, $[\alpha]_D^{22}$ −94° ($CHCl_3$)。

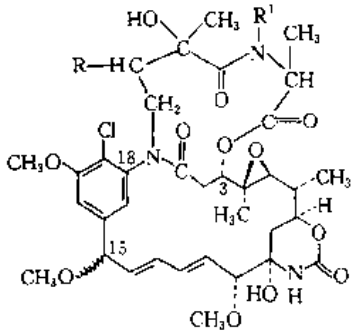
(8) 蛇藤醇乙酸酯 蛇藤醇乙酸酯 (colubrinol 15-acetate) [50499-79-1] (**453**), $C_{38}H_{52}ClN_3O_{12}$, 分子量 777.54。熔点 179～182℃, $[\alpha]_D^{22}$ −127° ($CHCl_3$)。

(**452**)、(**453**) 是由鼠李科得克萨斯蛇藤 (*Colubrina texensis* Gray.) 中分出[295]具抗癌活性的美登素类化合物。

(9) 野桐碱和异野桐碱 野桐碱 (mallotusine) (**454**) 和异野桐碱 (isomallotusine) (**455**) 是一对立体异构体, $C_{38}H_{52}ClN_3O_{10}$, 分子量 746.27。熔点 167～171℃。结构通过 MS 和 ^{2}D NMR 测定, 并和美登素进行比较而确定[296]。由大戟科野桐属植物 (*Mallotus anomalus*) 的茎中分出。体外具有对抗 P_{388} 白血病的显著活性, 体内有抑制 Ehrlich 腹水癌活性。

(10) 特瑞奴定 特瑞奴定 (trenudine) [79101-56-7] (**456**), $C_{36}H_{48}ClN_3O_{13}$, 分子量 766.22。熔点 200～205℃ (分解)。

(11) 特瑞花碱 特瑞花碱 (treflorine) [79101-55-6] (**457**), $C_{36}H_{48}ClN_3O_{12}$, 分子量 750.22。熔点 205～208℃ (分解)。



(**456**) R = OH, R′ = H

(**457**) R, R′ = H

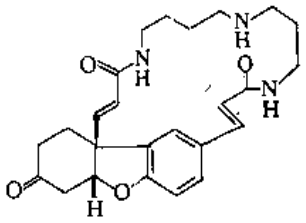
(**456**)、(**457**) 是由大戟科滇桃树属植物 (*Trewia nudiblora* L.) 的种子中分出[297]的大环生物碱，结构中除十九元大环外，还含有另一个十二元大环，稠合在 C-3 和 C-18 酰胺氮上而成。

16.2. 大环精脒和大环精胺类生物碱

大环精脒 (macrocycli spermidine) 和大环精胺 (macrocycli spermine) 类生物碱是由聚胺 (精脒或精胺) 与一个带有功能团的羧酸 (长链脂肪酸或肉桂酸或它们的衍生物) 组成的。由羧酸中羧基与精脒 [NH_2—$(CH_2)_3$—NH—$(CH_2)_4$—NH_2] 或精胺 [NH_2—$(CH_2)_3$—NH—$(CH_2)_4$—NH—$(CH_2)_3$—NH_2] 分子中一个氨基结合成酰胺，酸的亲电中心与另一个氮形成 C—N 键。由于羧酸的种类不同，以及不同的连接方式，从而形成各种不同的大环化合物。

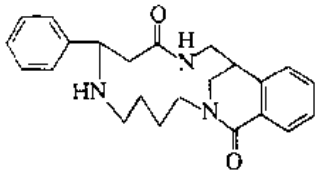
16.2.1. 大环精脒类生物碱

(1) 缎花碱　缎花碱 (lunarine) (**458**)，$C_{25}H_{31}N_3O_4$，分子量 437.52。熔点 227～231℃ (分解)，$[\alpha]_D^{18}$ +300° ($CHCl_3$)。由 *Lunaria beinnis* Mnch. 的种子及 *L. rediviva* 中提出[298]。



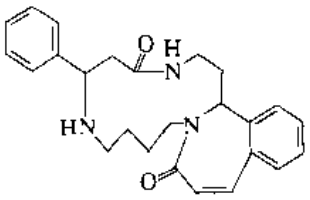
(**458**)

(2) 环瑟拉本碱　环瑟拉本碱 (cyclocelabenzine) [70535-05-6] (**459**)，$C_{23}H_{27}N_3O_2$，分子量 377.48。熔点 180～183℃，$[\alpha]_D^{26}$ +30.2° ($CHCl_3$)。由美登木属植物 *M. mossambicensis* 中分离得到[299]。



(**459**)

(3) 盾柱卫矛碱　盾柱卫矛碱 (pleurostyline) [67257-79-8] (**460**)，$C_{25}H_{29}N_3O_2$，分子量 403.50。熔点 246～247℃，$[\alpha]_D^{23}$ −194° ($CHCl_3$)。由卫矛科盾柱卫矛属植物 *Pleurostylia africana* 中分出[300]。



(**460**)

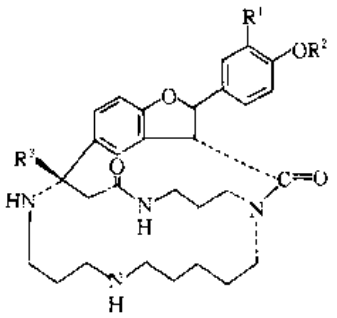
16.2.2. 大环精胺类生物碱

(1) 麻黄根碱 A　麻黄根碱 A (ephedradine A) [71461-13-7] (**461**)，$C_{28}H_{36}N_4O_4$，分子量 492.60。熔点 166℃ (分解)。

(2) 麻黄根碱 B　麻黄根碱 B (ephedradine B) [71327-57-6] (**462**)，$C_{29}H_{38}N_4O_5$，分子量 522.62。其二氢溴酸盐熔点 219～221℃，$[\alpha]_D$ −101.5° (H_2O)。

(3) 麻黄根碱 C　麻黄根碱 C (ephedradine C) [73276-37-6] (**463**)，$C_{30}H_{40}N_4O_5$，分子量 536.65。其二氢溴酸盐熔点 224～225℃，$[\alpha]_D$ −100.7° (H_2O)。

(4) 麻黄根碱 D　麻黄根碱 D (ephedradine D) [81349-26-0] (**464**)，$C_{29}H_{38}N_4O_5$，分子量 522.62。其二氢溴酸盐熔点 219～221℃，$[\alpha]_D$ −85.3° (H_2O)。



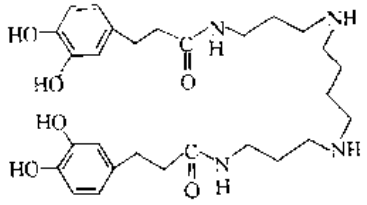
(**461**) $R^1 = R^2 = R^3 = H$
(**462**) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = R^3 = H$
(**463**) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = H$
(**464**) $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = OCH_3$

以上 4 个生物碱是由麻黄根中分离出的大环精胺类化合物[4]，结构中 4 个氮原子形成一个十七元氮环。均具有显著降压活性，这为中医认为麻黄根具有降压作用提供了科学依据。

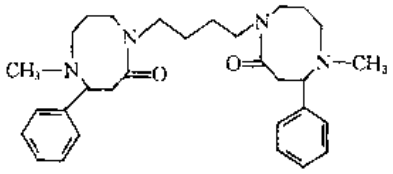
(5) 库科胺 A　库科胺 A (kukoamine A) [75288-96-9] (**465**)，$C_{28}H_{42}N_4O_6$，分子量 530.64。结构中精胺部分的 4 个氮原子直链存在，是茄科植物枸杞 (*Lycium chinense* Mill.) 根皮中分出的降压成分[301]。

(6) 浩马灵　浩马灵 (homaline) [20410-93-9] (**466**)，$C_{30}H_{42}N_4O_2$，分子量 490.66。熔点 134℃，$[\alpha]_D$ −34° ($CHCl_3$)。精胺部分中 4 个氮原子分别形成两个八

元氮环。是由天料木科天料木属植物（*Homalium pornyense*）的叶中获得的。



(465)



(466)

16.3. 环肽类生物碱

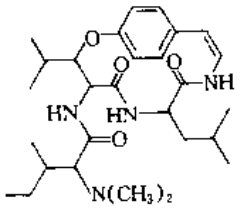
环肽（cyclopeptide）类生物碱为含有桥型结构的生物碱，是由取代苯乙烯胺（styramine）（可由苯丙氨酸脱羧而形成）和2～3个氨基酸组成的一个十三、十四或十五元的大环系统，再加一个由1～2个氨基酸构成的侧链。关于环肽类生物碱的化学[302]和波谱特征[18]已有文献综述。

16.3.1. 十四元环肽生物碱

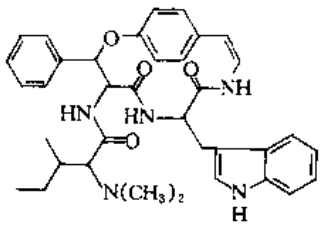
十四元环肽生物碱环的构成除有对羟基苯乙烯胺和β-羟基氨基酸外，还有另一个氨基酸（称为环参与氨基酸）。对羟基苯乙烯胺以羟基与β-羟基氨基酸的羟基构成芳醚键，β-羟基氨基酸的羧基与环参与氨基酸的氨基缩合成肽键，最后环参与氨基酸的羧基与苯乙烯胺的氮相连成环。环侧链由β-羟基氨基酸的*N*-末端接出，通常有一或两个氨基酸构成。最后一个氨基酸的氨基常是单或双甲基化产物，构成一个*N*-末端。十四元环肽生物碱根据环中β-羟基氨基酸的不同，又可分为3种类型。

(1) 伏冉谷环肽（frangularine）型（含β-羟基亮氨酸） 其代表化合物如伏冉谷环肽(frangularine)[25350-22-5] (**467**)，$C_{28}H_{44}N_4O_4$，分子量500.66。熔点275～276℃，$[\alpha]_D$ −288°。由鼠李科枣属植物枣（*Zizyphus jujuba*）中分出[303]。

(2) 全缘环肽（Integerrine）型（含β-羟基丙氨酸） 其代表化合物如全缘环肽（integerrine）[18397-13-2] (**468**)，$C_{35}H_{39}N_5O_4$，分子量593.70。熔点258℃。亦来源于枣属植物*Z. nummulatia*[304]。

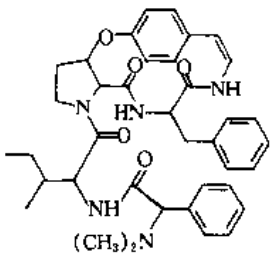


(467)



(468)

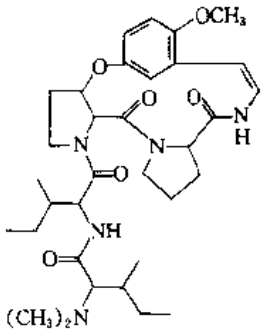
(3) 安菲环肽B（amphibine-B）型（含反式3-羟基脯氨酸） 其代表化合物如安菲环肽B（amphibine-B）[38541-74-1] (**469**)，$C_{39}H_{47}N_5O_5$，分子量665.80。系无定形化合物，$[\alpha]_D$ −181°。来源于枣属植物*Z. amphibia A.* 中[305]。



(469)

16.3.2. 十三元环肽生物碱

十三元环肽生物碱都以β-（2-甲氧基-5-羟基苯）乙烯胺与反式3-羟基脯氨酸的羟基构成芳醚键，再与环参与氨基酸成环。其代表化合物如：枣环肽A（zizyphine-A）[51059-42-8] (**470**)，$C_{33}H_{49}N_5O_6$，分子量611.76。熔点121℃，$[\alpha]_D$ −411°。来源于枣属植物*Z. oenoplia M.* 中。

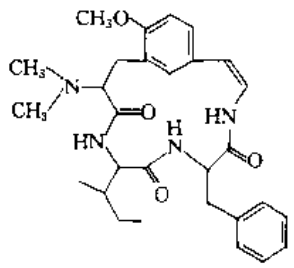


(470)

16.3.3. 十五元环肽生物碱

十五元环肽生物碱由苯乙烯胺直接以芳核与氨基酸的β-碳相连，而不是通常的醚键。它们都有2-甲氧基-5-(β-乙烯胺基）苯丙胺酸（有些化合物在苯核的C-4位有甲氧基取代），以羧基与异亮氨酸氨基成肽键，再连接一

氨基酸成环。其代表化合物如：山罗环肽 A（mucronine A）[38840-25-4]（**471**），$C_{29}H_{36}N_4O_4$，分子量 506.62。熔点 235℃，$[\alpha]_D$ −28°。来源于枣属植物 *Z. mucronata* W. 中[307]。

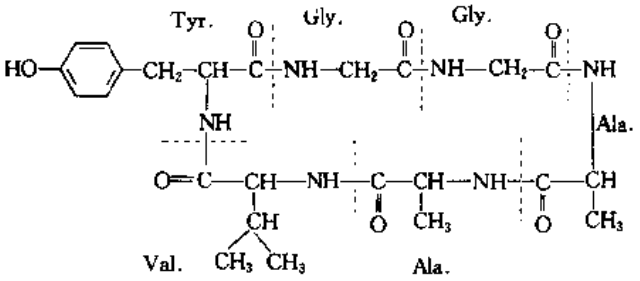


(471)

16.4. 环己肽类生物碱

环己肽（cyclichexapeptide）类生物碱数目不多，是由 6 个氨基酸组成的环肽类化合物。

（1）银柴胡环肽　银柴胡环肽（stellariacyclopeptide）（**472**），$C_{24}H_{34}N_6O_7$，分子量 518.56。熔点 300℃以上，$[\alpha]_D^{20}$ +0.151°（C_5H_5N）。是由酪氨酸（Tyr.）、甘氨酸（Gly.）、丙氨酸（Ala.）和缬氨酸（Val.）4 种氨基酸组成，其摩尔比为 1∶2∶2∶1。氨基酸排列顺序通过质谱分析确定。是由石竹科繁缕属狭叶岐繁缕（*Stellaria dichotoma* L. var *lanceolata* Bge.）的根（即中药银柴胡）中分离获得[308]。

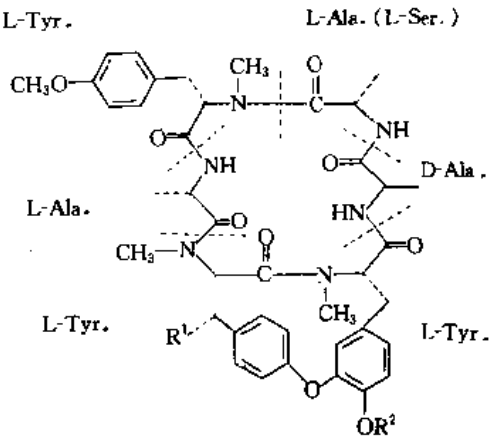


(472)

（2）报伐环肽　报伐环肽（bouvardin）[64755-14-2]（**473**），$C_{40}H_{48}N_6O_{10}$，分子量 772.83。熔点 254～255℃，$[\alpha]_D^{25}$ −181°（$CHCl_3$）。

（3）去氧报伐环肽　去氧报伐环肽（deoxybouvardin）[64725-24-2]（**474**），$C_{40}H_{48}N_6O_9$，分子量 756.83。熔点 237～240℃，$[\alpha]_D^{25}$ −138°（$CHCl_3$）。

这是两个具双环结构的环己肽类化合物[309]。由 2 个 L-丙氨酸、1 个 D-丙氨酸和 3 个 L-酪氨酸（其中 1 个芳环上羟基被甲氧基取代）组成，通过肽键构成具十八元环的环状结构。另外分子中 1 个酪氨酸上酚羟基与相邻酪氨酸羟基的邻位偶联形成一个十四员环，并与十八元环的六肽环稠合成双环结构。可由茜草科植物 *Bouvardia ternifolia*（墨西哥植物药）地上部分中分出[310]。



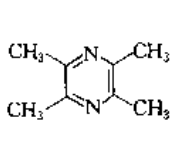
(473) R^1 = OH, R^2 = H
(474) R^1, R^2 = H

据报道双环环己肽类对小鼠 P_{388}、L_{1210}、白血病、黑色素瘤、结肠癌$_{38}$、Lewis 肺癌和艾氏腹水癌等均有明显的生物活性。此类化合物其他例子还可参阅有关文献[311]。

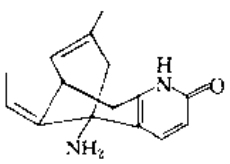
17. 其　他

（1）川芎嗪　川芎嗪（ligustrazine，四甲基吡嗪，tetramethylpyrazine）[1124-11-4]（**475**），$C_8H_{12}N_2$，分子量 136.19。熔点 80～82℃，其盐酸盐熔点 91℃。由伞形科植物川芎（*Ligusticum wallichii* Franch.）中提出，由于含量甚低，仅千万分之几，因此采用合成方法生产供药用。常用其盐酸盐或磷酸盐治疗各种闭塞性血管疾病、脑血栓形成、脑栓塞等疾病。这个例子是以中医理论为指导通过近代科学方法对中药复方制剂进行整理和提高而取得的成果，不仅为血栓等疾病的治疗，寻找到一种新型药物，并对中医气滞血瘀、活血化瘀的理论以及活血药的具体内容方面提出了科学论证[312]。

（2）石杉碱甲　石杉碱甲（huperzine A）[102518-79-6]（**476**），$C_{15}H_{18}N_2O$，分子量 242.31。熔点 230℃。由石杉属植物千层塔（*Huperzina serrata*）中分出[313]。是一个新型高效胆碱酯酶抑制剂，不仅可用于治疗重症肌无力，并能增强记忆功能，治疗老年痴呆症。现已能由合成制得，对其类似物的合成亦进行了研究[314]。



(475)



(476)

附表 生物碱名称及CAS登录号

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号
(1)	可卡因	cocaine	[50-36-2]
(2)	托哌可卡因	tropacocaine	[537-26-8]
(3)	毛果芸香碱	pilocarpine	[92-13-7]
(4)	毛果芸香次碱	pilocarpidine	[127-67-3]
(5)	司巴丁（无叶豆碱）	sparteine	[90-39-1]
(6)	毒扁豆碱	physostigmine	[57-47-6]
(7)	蛇根碱	serpentine	[18786-24-8]
(8)	新士的宁	neostrychnine	[466-69-3]
(9)	士的宁	strychnine	[57-24-9]
(10)	东莨菪碱	scopolamine	[51-34-3]
(11)	麻黄碱	ephedrine	[299-42-3]
(12)	甲基麻黄碱	*N*-methylephedrine	[552-79-4]
(13)	钩藤碱	rhynchophylline	[76-66-4]
(14)	异钩藤碱	isorhynchophylline	[6859-01-4]
(15)	伪麻黄碱	pseudocphedrine	[90-82-4]
(16)	槟榔次碱	arecaidine	[499-04-7]
(17)	药根碱	jatrorrhizine	[3621-38-3]
(18)	小檗碱	berberine	[2086-83-1]
(19)	阿马林	ajmaline	[4360-12-7]
(20)	伪士的宁	pseudostrychnine	[465-62-3]
(21)	海人草酸（卡英酸）	kainic acid	[487-79-6]
(22)	软骨藻酸	domoic acid	[14277-97-5]
(23)	水苏碱	stachydrine	[471-87-4]
(24)	红古豆碱	cuscohygrine	[454-14-8]
(25)	红古豆乙酰苦杏仁酸酯	cuscohygrine acetyl-mandelyl ester	
(26)	溴百部碱	stemotinine	[85644-15-1]
(27)	异溴百部碱	isostemotinine	[85644-16-2]
(28)	托品烷	tropane	[529-17-9]
(29)	托品醇	tropine	[120-29-6]
(30)	伪托品醇	pseudotropine	[135-97-7]
(31)	莨菪碱	L-hyoscyamine	[101-31-5]
(32)	阿托品	atropine	[51-55-8]
(33)	山莨菪碱	anisodamine	[55869-99-3]
(34)	樟柳碱	anisodine	[52642-92-1]
(35)	丁公藤碱Ⅱ（包公藤甲素）	erycibe alkaloid Ⅱ (baogongteng A)	
(36)	野百合碱	monocrotaline	[315-22-0]
(37)	向下千里光次碱	retronecine	[480-85-3]
(38)	格留姆碱	grahamine	[24583-56-0]
(39)	毛果天芥菜碱	lasiocarpine	[303-34-4]
(40)	印度天芥菜碱*N*-氧化物	Indicine *N*-oxide	[41708-76-3]
(41)	胡椒碱	piperine	[94-62-2]
(42)	抗痫灵	antiepilepsirine	[23434-86-8]
(43)	槟榔碱	arecoline	[63-75-2]
(44)	洛贝林	lobeline	[90-69-7]
(45)	石榴碱	pelletierine	[2858-66-4]
(46)	伪石榴碱	pseudopelletierine	[552-70-5]
(47)	烟碱	nicotine	[6912-85-2]
(48)	去甲烟碱	nornicotine	[494-97-3]

续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS 登录号
(49)	尼可他因	nicotyrine	[487-19-4]
(50)	毒藜碱	anabasine	[494-52-0]
(51)	白牵牛碱	Ipalbidine	[26294-41-7]
(52)	白牵牛碱甙	Ipalbine	[23544-46-9]
(53)	牵牛碱酯甙	Ipomine	[65370-71-0]
(54)	一叶萩碱	securinine	[780-62-1]
(55)	对映一叶萩碱	virosecurinine	[6704-68-3]
(56)	别一叶萩碱	allosecurinine	[780-62-1]
(57)	对映别一叶萩碱	viroallo securinine	[1857-30-3]
(58)	娃儿藤碱	tylophorine	[482-20-2]
(59)	娃儿藤新碱	tylophorinidine	[32523-69-6]
(60)	娃儿藤次碱	tylophorinine	[6799-27-5]
(61)	沙普榕碱	septicine	[26503-67-3]
(62)	杜英碱	elaeocarpine	[30891-90-8]
(63)	异杜英碱	isoelaeocarpine	[30891-89-5]
(64)	异杜英利碱	isoelaeocarpiline	[21104-46-1]
(65)	表异杜英利碱	epiisoelaeocarpiline	[28230-63-9]
(66)	羽扇豆碱	Iupinine	[486-70-4]
(67)	野靛碱	cytisine	[485-35-8]
(68)	苦参碱	matrine	[519-02-8]
(69)	氧化苦参碱	oxymatrine	[16837-52-8]
(70)	玛玛宁	mamanime	[60394-92-5]
(71)	*N*-甲基野靛碱	*N*-methylcytisine	
(72)	安那吉碱	anagyrine	[486-89-5]
(73)	巴普叶碱	baptifoline	[732-50-3]
(74)	苦参醇碱	sophoranol	[3411-37-8]
(75)	苦参烯碱	sophocarpine	[6483-15-4]
(76)	石松碱	lycopodine	[466-61-5]
(77)	杉蔓石松碱	annotine	[5096-59-3]
(78)	杉蔓石松宁	annotinine	[559-49-9]
(79)	棒石松碱	clavatine	[7096-84-6]
(80)	垂穗石松碱	cernuine	[6880-84-8]
(81)	羟基垂穗石松碱	lycocernuine	[6871-55-2]
(82)	敌克冬种碱	cryogenine (vertine)	[10308-13-1]
(83)	德洒明碱	decamine	[17349-05-2]
(84)	蔚它灵	vertaline	[32886-91-2]
(85)	德洒灵	decaline	[14727-56-1]
(86)	千屈菜噻品 I	lythrancepine I	[32209-75-9]
(87)	千屈菜明	lythrumine	[51024-99-8]
(88)	红豆碱	ormosinine	[14350-67-5]
(89)	去氧萍蓬草碱	deoxynupharidine	[1143-54-0]
(90)	厚壳桂因碱	crypto pleurine	[87302-53-2]
(91)	侧厚壳桂因碱	crypto pleuridine	[27303-58-8]
(92)	白鲜碱	dictamnine	[484-29-7]
(93)	茵芋碱	skimmianine	[83-95-4]
(94)	青花椒碱	schinifoline	
(95)	山油柑碱	acronycine	[7008-42-6]
(96)	东风桔碱	atalafoline	[107259-49-4]
(97)	蜜茱萸碱	melicopine	[568-01-4]

续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号
(98)	鸭嘴花碱	vasicine	[6159-55-3]
(99)	色胺酮	tryptanthrine	[13220-57-0]
(100)	青黛酮	qingdainone	[97457-31-3]
(101)	常山碱	febrefugine	[24159-07-7]
(102)	吴茱萸碱	evodiamine	[518-17-2]
(103)	吴茱萸次碱	rutecarpine	[84-26-4]
(104)	辣椒碱	capsaicine	[404-86-4]
(105)	酪胺	tyramine	[51-67-2]
(106)	多巴胺	dopamine	[51-61-6]
(107)	麻根素	maokonine	[69168-08-7]
(108)	麻黄噁唑酮	ephedroxane	[16251-46-0]
(109)	去甲猪毛菜碱	salsolinol	[27740-96-1]
(110)	猪毛菜碱	salsoline	[89-31-6]
(111)	猪毛菜定碱	salsolidine	[493-48-1]
(112)	石蒜西定	lycoricidine	[19622-83-4]
(113)	石蒜西定醇	lycoricidinol	[19622-82-3]
(114)	和乌胺	higenamine	[5843-65-2]
(115)	乌药碱	coclaurine	[486-39-5]
(116)	网状番荔枝碱	reticuline	[485-19-8]
(117)	熬八明	aobamine	[59614-37-8]
(118)	罂粟碱	papaverine	[58-74-2]
(119)	厚朴碱	magnocurarine	[6801-40-7]
(120)	托卡通宁	takatonine	[6882-14-0]
(121)	考高因碱	corgoine	[15778-86-6]
(122)	森搭韦因碱	sendaverine	[5056-80-4]
(123)	番荔枝碱	anonaine	[1862-41-5]
(124)	海罂粟碱	glaucine	[475-81-0]
(125)	球紫堇碱	bulbocapnine	[298-45-3]
(126)	南天竹苷碱	nantenine	[2565-01-7]
(127)	千金藤碱	stephanine	[517-63-5]
(128)	木番荔枝碱	xylopine	[517-71-5]
(129)	爪簸木碱甲	fissistigine A	[83685-17-0]
(130)	鹅掌揪碱	liriodenine	[475-75-2]
(131)	*O*-甲基阿塞洛林	*O*-methyatherolin	[5574-24-3]
(132)	氧化紫番荔枝碱	oxopurpureine	[32845-27-5]
(133)	木兰碱	magnoflorine	[2141-09-5]
(134)	附子碱	fuzitine	
(135)	土皮罗欣酮	tuberosinone	[81451-87-8]
(136)	马兜铃酸	aristolochic acid	[313-67-7]
(137)	斯替法灵	stepharine	[2810-21-1]
(138)	土藤碱	tuduranine	[517-97-5]
(139)	格拉西奥芬	glaziovine	[6808-72-6]
(140)	原荷叶碱	pronuciferine	[2128-60-1]
(141)	枯拉灵	cularine	[479-39-0]
(142)	坎瑟吹因	cancentrine	[29477-90-5]
(143)	坡替瑟林	platycerine	[38863-79-5]
(144)	刺罂粟碱	argemonine	[6901-16-2]
(145)	唐松异帕文碱	thalisopavine	[18927-72-5]
(146)	裂叶罂粟碱	reframidine	[21051-82-1]

续表

结构式编号	中 文 名 称	英 文 名 称	CAS 登录号
(147)	坎那定	canadine	[522-97-4]
(148)	斯库来碱	scoulerine	[6451-73-6]
(149)	紫堇碱	corydaline	[518-69-4]
(150)	咖坡林	capaurine	[478-14-8]
(151)	番荔枝宁	xylopinine	[523-02-4]
(152)	四氢掌叶防己碱	tetrahydropalmatine	[10097-84-4]
(153)	轮环藤酚碱	cyclanoline	[18556-27-9]
(154)	掌叶防己碱	palmatine	[3486-67-7]
(155)	去氢紫堇碱	dehydrocorydaline	[30045-16-0]
(156)	黄连碱	coptisine	[3486-66-6]
(157)	考瑞昔明	coreximine	[483-45-4]
(158)	9-去甲小檗碱	berberubine	[17388-19-1]
(159)	9-去甲掌叶防己碱	9-desmethylpalmatine	
(160)	吗啡	morphine	[57-27-2]
(161)	可待因	codeine	[76-57-3]
(162)	蒂巴因	thebaine	[115-37-7]
(163)	7-氧二氢蒂巴因-ϕ	saiutaridine	[1936-18-1]
(164)	尼奥品	neopine	[467-14-1]
(165)	防己碱	sinomenine	[115-53-7]
(166)	清风藤碱	sinoacutine	[4090-18-0]
(167)	伪可待因	pseudocodeine	[466-96-6]
(168)	14β-羟基可待因酮	14β-hydroxycodeinone	[508-54-3]
(169)	三茅香啡林	tridictyophylline	[52038-19-4]
(170)	降劳丹灵	norlaudanosoline	[4747-99-3]
(171)	莲花氏碱	hasubanonine	[1805-85-2]
(172)	高千金藤酚碱	homostephanoline	[2689-15-8]
(173)	间千金藤碱	metaphanine	[1805-86-3]
(174)	原间千金藤碱	prometaphanine	[6858-85-1]
(175)	西法胺	cepharamine	[15444-26-5]
(176)	短防己碱	acutumine	[17088-50-5]
(177)	短防己次碱	acutumidine	[18145-26-1]
(178)	去羟短防己碱	acutuminine	[23512-32-5]
(179)	普托品	protopine	[130-86-9]
(180)	隐品碱	cryptopine	[482-74-6]
(181)	别隐品碱	allocryptopine	[485-91-6]
(182)	白元胡碱	ambinine	
(183)	紫堇醇灵碱	corynoline	[18797-79-0]
(184)	白屈菜碱	chelidonine	[476-32-4]
(185)	白屈菜季铵碱	chelerythrine	[34316-15-9]
(186)	血根碱	sanguinarine	[2447-54-3]
(187)	乙氧基白屈菜红碱	ethoxy chelery thrine	
(188)	乙氧基血根碱	ethoxy sanguinarine	
(189)	两面针碱	nitidine	[6872-57-7]
(190)	花椒宁碱	fagaronine	[41758-44-5]
(191)	北美黄连碱	hydrastine	[118-08-1]
(192)	那可汀	narcotine	[128-62-1]
(193)	(+) -毕扣扣灵	(+) -bicuculline	[485-49-4]
(194)	紫堇明	(+) -corlumine	[485-51-8]
(195)	熬八米定	aobamidine	[59614-38-9]

续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号
(196)	蓝堇胺	fumaramine	[30341-99-2]
(197)	丽春花定碱	rhoeadine	[2718-25-4]
(198)	高山罂粟精宁	alpinigenine	[14028-91-2]
(199)	山罂粟碱	oreogenine	[6598-99-8]
(200)	欧朝紫堇碱	ochotensine	[4959-88-0]
(201)	帝贝酮	raddeanone	[59654-08-9]
(202)	叶户索明	yenhusomine	[56435-41-7]
(203)	刺桐品碱	erysopine	[545-68-6]
(204)	刺桐特灵碱	erysctrine	[27740-43-8]
(205)	刺桐硫文碱	erysothiovine	
(206)	刺桐替碱	erythratine	[5550-20-9]
(207)	刺桐匹替碱	erysopitine	[38739-04-7]
(208)	木防己碱	coculine	
(209)	α-刺桐定碱	α-erythroidine	[466-80-8]
(210)	β-刺桐定碱	β-erythroidine	[466-81-9]
(211)	木防己里定碱	cocculolidine	[13497-04-6]
(212)	蝙蝠葛碱	dauricine	[524-17-4]
(213)	蝙蝠葛苏林碱	daurisoline	[70553-76-3]
(214)	莲心碱	liensinine	[2586-96-1]
(215)	甲基莲心碱	neferine	[2292-16-2]
(216)	小檗胺	berbamine	[478-61-5]
(217)	头花千金藤碱	cepharanthine	[481-49-2]
(218)	粉防己碱	tetrandrine	[518-34-3]
(219)	防己诺林碱	fang chinoline	[436-77-1]
(220)	厚果唐松草次碱	thalidasine	[16623-56-6]
(221)	氯化筒箭毒碱	tubocurarine chloride	[57-94-3]
(222)	轮环藤碱	cycleanine	[518-94-5]
(223)	海牙亭	hayatide	[26057-51-2]
(224)	锡生藤新碱	cissampareine	[32728-54-4]
(225)	木防己宁碱	cocsulinine	[54370-90-0]
(226)	三叶木防己碱	trilobine	[6138-73-4]
(227)	三茅香碱	trigilletimine	[52038-21-8]
(228)	厚果唐松草碱	thalicarpine	[5373-42-2]
(229)	唐松草达宁	thaliadanine	[31199-54 9]
(230)	巴基斯坦胺	pakistanamine	[36506-66-8]
(231)	表瓦代勃碱	epivaldiberine	
(232)	巴路奇胺	baluchistanamine	[55085-44-4]
(233)	瑞沃卢酮	revolutinone	[74046-19-8]
(234)	宾夕粟碱	pennsylpavine	[53416-82-3]
(235)	宾夕巴夫碱	pennsylpavoline	[53416-83-4]
(236)	千金藤新碱	stephinonine	[38835-79-9]
(237)	*N*,*O*-二甲基四氢千金藤新碱	*N*,*O*-dimethyltetrahydrostephinonine	
(238)	*O*-甲基瑞潘定碱	*O*-methylrepandine	
(239)	*O*-甲基尖刺碱	*O*-methyloxyacane	[1263-80-5]
(240)	劳丹辛	laudanosine	[2688-77-9]
(241)	劳丹灵	laudanosoline	[485-33-6]
(242)	奥特那明	autunamine	
(243)	奥特姆那林	autumnaline	[23068-65-7]
(244)	多花胺	maltifloramine	[22324-15-8]

续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号
(245)	苛丽酮	kreysiginone	[17441-87-1]
(246)	秋水仙碱	colchicine	[64-86-8]
(247)	秋水仙甙	colchicoside	[477-29-2]
(248)	秋水仙胺	colchamine	[477-30-5]
(249)	10-去甲秋水仙碱	colchiceine	[477-27-0]
(250)	秋水仙酰胺（秋裂碱胺）	colchicinamine	
(251)	谢汉莫次碱	schelhammeridine	[22373-00-8]
(252)	谢汉莫碱	schelhammerine	[21030-71-7]
(253)	谢汉莫异次碱	schelhammericine	[21030-78-4]
(254)	表谢汉莫异次碱	3-epischelhammericine	[24204-36-2]
(255)	三尖杉碱	cephalotaxine	[24316-19-6]
(256)	三尖杉酯碱	harringtonine	[26833-85-2]
(257)	异三尖杉酯碱	isoharringtonine	[26833-86-3]
(258)	高三尖杉酯碱	homoherringtonine	[26833-87-4]
(259)	脱氧三尖杉酯碱	deoxyharringtonine	[36804-95-2]
(260)	海南粗榧新碱	hainanensine	[79233-02-6]
(261)	新三尖杉酯碱	neoharringtonine	
(262)	脱水三尖杉酯碱	anhydroharringtonine	
(263)	苛丽宁	kreysiginine	[19741-86-7]
(264)	安德鲁西碱	androcymbine	[2115-98-2]
(265)	美兰替欧定	melanthioidine	[4085-28-3]
(266)	坡危胺	powellamine	
(267)	文殊兰碱	(一) -crinine	[510-67-8]
(268)	多花水仙碱	tazettine	[507-79-9]
(269)	漳州水仙碱	pretazettine	[17322-84-8]
(270)	加兰他敏	galanthamine	[357-70-0]
(271)	石蒜胺	lycoramine	[21133-52-8]
(272)	石蒜碱	lycorine	[476-28-8]
(273)	氧化石蒜碱	oxylycorine	[2121-12-2]
(274)	伪石蒜碱	pseudolycorine	[29429-03-6]
(275)	石蒜裂碱（石蒜宁碱）	lycorenine	[477-19-0]
(276)	乙氧基石蒜裂碱（乙基石蒜裂碱）	9-ethoxylycorenine (9-ethyllycorenine)	
(277)	降孤挺花定	norbelladine	[6053-00-5]
(278)	吐根碱	emetine	[483-18-1]
(279)	吐根酚碱	cephaeline	[483-17-0]
(280)	二氢原吐根碱	dihydroprotoemetine	[7344-78-7]
(281)	八角枫碱	alangicine	[16531-04-7]
(282)	土布洛生	tubulosine	[2632-29-3]
(283)	色胺	tryptamine	[61-54-1]
(284)	芦竹碱	gramine	[87-52-5]
(285)	相思豆碱	abrine	[526-31-8]
(286)	靛青甙	indican	[487-60-5]
(287)	靛玉红	indirubin	[479-41-4]
(288)	九里香碱	murrayanine	[723-97-7]
(289)	马汉九里香碱	mahanimbine	[21104-28-9]
(290)	双环马汉九里香碱	bicyclomahanimbine	[31077-94-8]
(291)	奥里发新	olivacine	[484-49-1]
(292)	玫瑰树碱	ellipticine	[519-23-3]

续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号
(293)	骆驼蓬碱	harmaline	[304-21-2]
(294)	去甲骆驼蓬碱	harmalol	[525-57-5]
(295)	去氢骆驼蓬碱	harmine	[442-51-3]
(296)	γ-去氢骆驼蓬碱	γ-harmine	
(297)	美诺宁 F	melinonine F	[6801-22-5]
(298)	胡颓子碱	elaeagnine	
(299)	苦木酮碱	nigakinone	[18110-86-6]
(300)	甲基苦木酮碱	methylnigakinone	
(301)	对生马钱碱	decussine	[75375-52-9]
(302)	叶坎生	folicanthine	[6879-55-6]
(303)	麦角酸	lysergic acid	[82-58-6]
(304)	异麦角酸	isolysergic acid	[478-95-5]
(305)	麦角新碱	ergonovine (ergometrine)	[60-79-7]
(306)	麦角异新碱	ergometrinine	[479-00-5]
(307)	麦角胺	ergotamine	[113-15-5]
(308)	麦角克碱	ergocristine	[511-08-0]
(309)	麦角生碱	ergosine	[561-94-4]
(310)	麦角卡里碱	ergocryptine	[511-09-1]
(311)	麦角柯宁碱	ergocornine	[564-36-3]
(312)	麦角田碱	agroclavine	[548-42-5]
(313)	野麦角碱	elymoclavine	[548-43-6]
(314)	狼尾草麦角碱	penniclavine	[519-13-1]
(315)	章诺麦角碱 I	chanoclavine I	[2390-99-0]
(316)	章诺麦角碱 II	chanoclavine II	[1466-08-6]
(317)	长春花甙	vincoside	[19456-89-4]
(318)	斯吹妥西定	strictosidine	[20824-29-7]
(319)	柯楠因	corynantheine	[18904-54-6]
(320)	利血平	reserpine	[50-55-5]
(321)	利血胺	rescinnamine	[24815-24-5]
(322)	坎尼生	canescine (deserpidine)	[131-01-1]
(323)	萝尼生	raunescine	[117-73-7]
(324)	阿马里新	ajmalicine	[483-04-5]
(325)	柯楠碱（柯楠次碱）	corynanthine	[483-10-3]
(326)	育亨宾	yohimbine	[146-48-5]
(327)	马钱子碱	brucine	[357-57-3]
(328)	α-可鲁比因	α-colubrine	[509-44-4]
(329)	β-可鲁比因	β-colubrine	[509-36-4]
(330)	伪马钱子碱	pseudobrucine	[560-30-5]
(331)	逮阿波林	diaboline	[509-40-0]
(332)	弗米生	vomicine	[125-15-5]
(333)	白坚木碱	aspidospermine	[466-49-9]
(334)	异形长春碱	vincadifformine	[3247-10-7]
(335)	它波宁	tabersonine	[4429-63-4]
(336)	长春多灵（文多林）	vindoline	[2182-14-1]
(337)	长春里宁	vindolinine	[5980-02-9]
(338)	白雀胺	quebrachamine	[4850-21-9]
(339)	柯楠碱	kopsine	[559-48-8]
(340)	狗牙花碱	coronaridine	[467-77-6]

续表

结构式编号	中 文 名 称	英 文 名 称	CAS 登录号
(341)	长春花碱（泻花碱）	catharanthine	[2468-21-5]
(342)	波里芬	perivine	[2673-40-7]
(343)	伊波加明	ibogamine	[481-87-8]
(344)	伊波加因	ibogaine	[83-74-9]
(345)	埃布那明	eburnamine	[473-99-4]
(346)	埃布那蒙因	eburnamonine	[474-00-0]
(347)	长春胺	vincamine	[1617-90-9]
(348)	长春蔓浦碱	vincapusine	[80248-97-1]
(349)	裂啡灵	schizophylline	[2447-60-1]
(350)	白坚木替定	aspidospermatidine	
(351)	康狄卡品	condylocarpine	[4939-81-5]
(352)	那西碱	nacycline	[56519-09-6]
(353)	毛茶碱	antirhine	[16049-28-8]
(354)	瓦勒阿科胺	vallesiachotamine	[14028-88-7]
(355)	胆木碱己	nauclefiline	[102358-19-0]
(356)	长春碱	vinblastine	[865-21-4]
(357)	醛基长春碱（长春新碱）	vincristine	[57-22-7]
(358)	环氧长春碱	leurosine	[23360-92-1]
(359)	异长春碱	leurosidine	[15228-71-4]
(360)	羟基长春碱	vincadioline	[56897-74-6]
(361)	异环氧长春碱	catharanthamine	[78779-58-5]
(362)	去乙酰长春碱酰胺（3-氨甲酰基-4-羟基长春碱）	vindesine	[53643-48-4]
(363)	山辣椒碱	tabernamine	[59626-92-5]
(364)	沃坎胺	voacamine	[3371-85-5]
(365)	蛇根双碱	serpentinine	[36519-42-3]
(366)	毛鸭脚木碱	villalstonine	[2723-56-0]
(367)	香木鳖叶碱	strychnofolin	[63408-17-3]
(368)	喜树碱	camptothecine	[7689-03-4]
(369)	10-羟基喜树碱	10-hydroxycamptothecine	[19685-09-7]
(370)	10-甲氧基喜树碱	10-methoxycamptothecine	[19685-10-0]
(371)	11-羟基喜树碱	11-hydroxycamptothecine	[68426-53-9]
(372)	11-甲氧基喜树碱	11-methoxycamptothecine	
(373)	去氧喜树碱	deoxycamptothecine	[34141-35-0]
(374)	奎宁	quinine	[130-95-0]
(375)	奎尼丁	quinidine	[56-54-2]
(376)	辛可宁	cinchonine	[118-10-5]
(377)	辛可尼定	cinchonidine	[485-71-2]
(378)	阿巴利生	apparicine	[3463-93-2]
(379)	乌勒因	uleine	[517-81-7]
(380)	互勒萨明	vallesamine	[3368-87-4]
(381)	异毛果芸香碱	isopilocarpine	[531-35-1]
(382)	算盘子碱	glochidine	
(383)	香菇嘌呤	eritadenine	[23918-98-1]
(384)	虫草碱	cordycepin	[73-03-0]
(385)	咖啡因	caffeine	[58-08-2]
(386)	可可碱	theobromine	[83-67-0]
(387)	茶碱	theophylline	[58-55-9]
(388)	猕猴桃碱	actinidine	[524-03-8]

续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号
(389)	黄钟花碱	tecomanine tecomine	[6878-83-7]
(390)	龙胆碱	gentianine	[439-89-4]
(391)	坎特里碱	cantleyine	[30333-81-4]
(392)	异坎特里碱	isocantleyine	
(393)	广金钱草碱	desmodimine	
(394)	石斛碱	dendrobine	[2115-91-5]
(395)	萍蓬草定碱	nupharidine	[468-89-3]
(396)	黄萍蓬草碱	nuphleine	[30343-70-5]
(397)	异雷公藤春碱	isowilforine	
(398)	雷公藤明碱	wilfordsine	
(399)	阿替生	atisine	[466-43-3]
(400)	关附甲素	guanfu base A	[1394-48-5]
(401)	维特钦	veatchine	[76-53-9]
(402)	德尔卢汀	delnudine	[26503-54-8]
(403)	乌头碱	aconitine	[302-27-2]
(404)	苯甲酰乌头原碱	picraconitine	[466-24-0]
(405)	乌头原碱	aconine	[509-20-6]
(406)	3-乙酰乌头原碱	3-acetylaconitine	
(407)	高乌碱（拉巴乌头碱）	lappaconitine	[32854-75-4]
(408)	康德分碱	condelphine	[7633-69-4]
(409)	牛扁次碱	lycoctonine	[26000-17-9]
(410)	牛扁碱	lycaconitine	[25867-19-0]
(411)	甲基牛扁碱	methyllycaconitine	[21019-30-7]
(412)	高飞燕草碱	elatine	[26000-16-8]
(413)	硬飞燕草碱	delsoline	[509-18-2]
(414)	紫杉醇	taxol	[33069-62-4]
(415)	泰素替尔	taxotere	
(416)	三尖杉曼碱	cephalomannine	[71610-00-9]
(417)	环常绿黄杨碱 D	cyclovirobuxine D	[860-79-7]
(418)	环黄杨碱 D	cyclobuxine D	[2241-90-9]
(419)	黄杨烯碱 G	buxenine G	[6246-56-6]
(420)	交让木碱	daphniphylline	[15007-67-7]
(421)	丰土明	funtumine	[474-45-3]
(422)	倒缨木碱	paravallarine	[510-31-6]
(423)	康里新	conessine	[486-06-5]
(424)	茄定碱	solasodine	[126-17-0]
(425)	辣茄碱	solanocapsine	[639-86-1]
(426)	茄次碱	solanidine	[80-78-4]
(427)	番茄次碱	tomatidine	[17406-45-0]
(428)	番茄碱	tomatine	[17406-45-01]
(429)	红介藜芦碱	rubijervine	[79-58-3]
(430)	藜芦生碱	verazine	[14320-81-1]
(431)	贝母碱（贝母甲素）	peimine	[23496-41-5]
(432)	贝母乙素（去氢贝母碱）	peiminine	[18059-10-4]
(433)	新贝甲素	sinpeinine A	[96997-98-7]
(434)	原危林碱	protoverine	[76-45-9]
(435)	原藜芦碱 A	protoveratrine A	[143-57-7]
(436)	原藜芦碱 B	protoveratrine B	[124-97-0]
(437)	藜芦酰棋盘花碱	veratroylzygadenine	

续表

结构式编号	中 文 名 称	英 文 名 称	CAS 登录号
(438)	介藜芦碱	jervine	[469-59-0]
(439)	伪介藜芦碱	pseudojervine	[36069-05-3]
(440)	贝母辛	peimisine	[19773-24-1]
(441)	考瑟文	korsevine	[18209-21-7]
(442)	考瑟明	korsemine	[74119-90-7]
(443)	藜芦胺	veratramine	[60-70-8]
(444)	藜芦托碱	veratrosine	[475-00-3]
(445)	前瑟文	procevine	[468-24-6]
(446)	美登素	maytansine	[35846-53-8]
(447)	美登普林	maytanprine	[38997-09-0]
(448)	美登布亭	maytanbutine	[38997-10-3]
(449)	美登布他新	maytanbutacine	[62414-95-3]
(450)	美登纳新	maytanacine	[57103-69-2]
(451)	美登醇	maytansinol	[57103-68-1]
(452)	蛇藤醇	colubrinol	[50657-33-5]
(453)	蛇藤醇乙酸酯	colubrinol 15-acetate	[50499-79-1]
(454)	野桐碱	mallotusine	
(455)	异野桐碱	isomallotusine	
(456)	特瑞奴定	trenudine	[79101-56-7]
(457)	特瑞花碱	treflorine	[79101-55-6]
(458)	缎花碱	lunarine	[24185-51-1]
(459)	环瑟拉本碱	cyclocelabenzine	[70535-05-6]
(460)	盾柱卫矛碱	pleurostyline	[67257-79-8]
(461)	麻黄根碱 A	ephedradine A	[71461-13-7]
(462)	麻黄根碱 B	ephedradine B	[71327-57-6]
(463)	麻黄根碱 C	ephedradine C	[73276-37-6]
(464)	麻黄根碱 D	ephedradine D	[81349-26-0]
(465)	库科胺 A	kukoamine A	[75288-96-9]
(466)	浩马灵	homaline	[20410-93-9]
(467)	伏丹谷环肽	frangularine	[25350-22-5]
(468)	全缘环肽	integerrine	[18397-13-2]
(469)	安菲环肽 B	amphibine-B	[38541-74-1]
(470)	枣环肽 A	zizyphine-A	[51059-42-8]
(471)	月罗环肽 A	mucronine-A	[38840-25-4]
(472)	银紫胡环肽	stellariacyclopeptide	
(473)	报伐环肽	bouvardin	[64755-14-2]
(474)	去氧报伐环肽	deoxybouvardin	[64725-24-2]
(475)	川芎嗪	ligustrazine	[1124-11-4]
(476)	石杉碱甲	huperzine A	[102518-79-6]

参考文献

[1] Müller, J. M. et al., *Experientia*, **8**, 338 (1952).

[2] Svoboda, G. H., in Wangmer, H. (ed.), "Pharmacognosy Phytochemistry", p. 166, 1970.

[3] Kupchen, S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1354 (1972).

[4] Tamada, M. et al., *Tetrahedron Lett.*, **12**, 873 (1979); Tamada, M. et al., *Heterocycles*, **12**, 783 (1979); Konno, C. et al., *Heterocycles*, **14**, 295 (1980); Hiroshi, H. et al., *Heterocycles*, **17**, 155 (1982).

[5] Wani, M. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2325 (1971).

[6] 洪山海等，药学学报，**11**，1 (1964)。

[7] Phillipson, J. D., *Lloydia*, **41**, 385 (1978).

[8] Braude, E. A., in Nachod, F. C. (ed.), "Determination of Org. Structures by Physical Methods", p. 650, New York, 1955.

[9] 方起程等，药学学报，**13**，577 (1966)。

[10] 朱任宏等，化学学报，**28**，89 (1962)。

[11] 江苏新医学院等，中草药通讯，(1)，10 (1976)；(2)，8 (1976)。

[12] Iwu, M. M. et al., *Planta Med.*, **32**, 88 (1977).

[13] 浙江省中医院血液病小组，中草药通讯，（6），16（1975）。
[14] 林启寿等，药学学报，**5**，129（1957）。
[15] Nikolin，A. et al.，*Phytochem.*，**11**，1479（1972）.
[16] Yamasaki，K.，*Chem. Pharm. Bull.*，**22**，2898（1974）.
[17] 黄量等，《紫外光谱在有机化学中的应用》，下册，科学出版社，北京，1988年。
[18] 曾路等，中草药，**17**，553（1986）。
[19] Tschesche，R. et al.，*Heterocycles*，**4**，107（1976）.
[20] Kupchan，S. M. et al.，*J. Am. Chem. Soc.*，**86**，2177（1964）.
[21] Kupchan，S. M. et al.，*Chem. Pharm. Bull.*，**15**，959（1967）.
[22] 谢晶曦，《红外光谱在有机化学和药物化学中的应用》，科学出版社，北京，1987年。
[23] 岩佐準三等，薬学雑誌，**86**，396（1966）.
[24] 丛浦珠，《质谱学在天然有机化学中的应用》，科学出版社，北京，1987年。
[25] 虞启涛等，化学学报，**40**，539（1982）。
[26] Jackson，A. H. et al.，*J. Chem. Soc.*（C），2181（1966）.
[27] Wulfson，N. S. et al.，*Tetrahedron Lett.*，2805（1965）.
[28] 于德泉等，《分析化学手册·第五分册·核磁共振波谱分析》，科学出版社，北京，1989年。
[29] Diment，J. A. et al.，*Aust. J. Chem.*，**20**，1719（1967）.
[30] Miller，R. W.，*Lloydia*，**43**，425（1980）.
[31] 陈未名，药学学报，**25**，227（1990）。
[32] 龚运淮编著，《天然有机化合物的^{13}C核磁共振化学位移》，275～395页，云南科技出版社，昆明，1986年。
[33] 蔡宝昌等，药学学报，**29**，44（1994）。
[34] 孙放等，有机化学，**5**，395（1985）。
[35] 姚新生等编著，《超导核磁共振波谱分析》，中国医药科技出版社，北京，1991年。
[36] 于德泉，药学学报，**20**，785（1985）。
[37] 林茂等，药学学报，**20**，902（1985）。
[38] Murakami，S. et al.，*Yakugaku Zasshi*，**73**，1026（1953）.
[39] Takemoto，T. et al.，同[38]，**86**，874（1966）.
[40] 洪山海，药学学报，**7**，59（1959）。
[41] 成都制药一厂，中草药通讯，（3），26（1971）。
[42] Xu，R. S. et al.，*Tetrahedron*，**38**，2667（1982）.
[43] 中国医学科学院药物研究所等，化学学报，**34**，39（1976）。
[44] 谢晶曦等，药学学报，**15**，403（1980）；**26**，96（1991）。
[45] 中国医学科学院药物研究所，中草药通讯，（6），10（1976）；（7），6（1976）。
[46] 谢晶曦等，中国医学科学院学报，**4**，92（1982）。
[47] 北京医学院等主编，《中草药成分化学》，122～123页，人民卫生出版社，北京，1980年。
[48] 姚天荣等，药学学报，**14**，731（1979）。
[49] 姚天荣等，药学学报，**16**，582（1981）。
[50] 项中等，药学学报，**24**，105（1989）。
[51] 谢晶曦，药学学报，**26**，948（1991）。
[52] Atal，C. K. et al.，*Indian J. Pharm.*，**35**，1（1973）.
[53] 黄量等，药学学报，**15**，278（1980）。
[54] Mody，N. V. et al.，*Lloydia*，**42**，417（1979）.
[55] 方一苇等，化学学报，**39**，139（1981）。
[56] 北京医学院，北京医药工业（专辑），（3），1（1976）。
[57] 裴印权等，药学学报，**15**，198（1980）。
[58] 施大文等，中草药，**14**，165（1983）。
[59] Gellert，E. et al.，*J. Nat. Prod.*，**45**，50（1982）.
[60] Wick，A. E. et al.，*Helv. Chim. Acta*，**54**，513（1971）.
[61] 黎蓬娘等，药学学报，**9**，352（1962）。
[62] 染晓天等，药学学报，**27**，349（1992）。
[63] Horii，Z. et al.，*Tetrahedron*，**19**，2085，2101（1963）；**23**，1165（1967）.
[64] 梁晓天等，药学学报，**10**，225（1963）；Saito，S. et al.，*Chem. Ind.*，1652（1962）.
[65] 宋振玉，中华医学杂志，**4**，229（1973）。
[66] Govindachari，T. R. et al.，*J. Chem. Soc.*，2801（1954）；Gellert，E. et al.，*J. Chem.*，*Soc.*，1008（1962）.
[67] Lida，H. et al.，*J. Chem. Soc. Chem. Commun.*，271（1983）.
[68] Mulchandani，N. B. et al.，*Chem. Ind.*（*London*），（19），505（1971）；广西壮族自治区医药研究所，生物化学与生物物理学报，**9**，131，139（1977）。
[69] Hoffmann，J. J. et al.，*Phytochem.*，**17**，1448（1978）.
[70] Gorindachari，T. R. et al.，*Tetrahedron*，**29**，891（1973）.
[71] Johns，S. R. et al.，*Aust. J. Chem.*，**22**，775，793（1969）.
[72] 赵玉英等，天然产物研究与开发，**3**（3），93（1991）。
[73] 濮全龙等，药学学报，**22**，438（1987）。
[74] Ibragimov，B. T. et al.，*Khim. Pri.*，*Soc.*，（1），66（1982）.
[75] Murakoshi，I. et al.，*Phytochem.*，**21**，2379（1982）.
[76] Okuda，S. et al.，*Chem. Pharm. Bull.*，**13**，482（1965）.
[77] 袁来，药学学报，**22**，245（1987）。
[78] 钱玉昆，北京医科大学学报，**20**，1（1988）。
[79] Manske，R. H. F. et al.，*J. Am. Chem. Soc.*，**69**，2126（1947）.
[80] Heathcock，C. H. et al.，*J. Am. Chem. Soc.*，**104**，1054（1982）.

[81] Farnsworth, N. R. et al., *J. Pharm. Sci.*, **64**, 535 (1975).
[82] Wiesner, K. et al., *Chem. Ind.* (*London*), 564 (1957).
[83] Nishio, K. et al., *Tetrahedron Lett.*, 861 (1969); Przybylska, M. et al., *Acta Crystallogr.*, **11**, 2126 (1958).
[84] Nakashima, T. T. et al., *Can. J. Chem.*, **53**, 1936 (1975).
[85] Ayer, W. A. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2201 (1964).
[86] Ferris, J. P., *J. Org. Chem.*, **27**, 2985 (1962).
[87] Wilson, E. M., *Chem. Ind.*, 472 (1965); Liu, H. J. et al., *Can. J. Chem.*, **47**, 509 (1969).
[88] Söllhuber, M. et al., *Heterocycles*, **19**, 347 (1982).
[89] Johns, S. R. et al., *Aust. J. Chem.*, **23**, 353 (1970).
[90] 常志青等，药学学报，**16**，394 (1981)；苟志青等，中国药理学报，**3**，163，223 (1982)。
[91] 魏璐雪等，药学学报，**26**，836 (1991)。
[92] Svoboda, G. H. et al., *J. Pharm. Sci.*, **55**, 758 (1966).
[93] Svoboda, G. H. et al., *J. pharm. Sci.*, **60**, 333 (1971).
[94] Hlubucek, J. et al., *Chem. Ind.* (*London*), 1809 (1969).
[95] 覃德康，药学学报，**21**，683 (1986)。
[96] Mehta, D. R. et al., *J. Org. Chem.*, **28**, 445 (1963).
[97] Honda, G., *Planta Med.*, **36**, 85 (1979).
[98] 李清华等，中草药，**14**，440 (1983)。
[99] Honda, G. et al., *Planta Med.*, **37**, 172 (1979).
[100] 黄量等，药学学报，**20**，45 (1985).
[101] King, C. L. et al., *Lloydia*, **43**, 577 (1980)；朝比奈泰产等，薬学雑誌，**35**，1273 (1915).
[102] Bennett, D. J. et al., *J. Chem. Soc.* (*C*), 442 (1968).
[103] Tamada, M., *Planta Med.*, **34**, 291 (1978).
[104] Hikino, H. et al., *Chem Pharm. Bull.*, **28**, 2900 (1980).
[105] Konno, C. et al., *Phytochem.*, **18**, 697 (1979).
[106] 陈迪华等，药学学报，**17**，792 (1982)。
[107] 周远鹏，药学学报，**18**，394 (1983)。
[108] Ghosal, S. et al., *Phytochem.*, **12**, 193 (1973).
[109] Okamoto, T. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **16**, 1860 (1968).
[110] 小菅卓夫等，薬学雑誌，**98**，1370 (1978)。
[111] 黄龙珍等，药学学报，**16**，931 (1981)。
[112] Kametani, T. et al., *Heterocycles*, **13**, 497 (1979).
[113] Kametani, T. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 390 (1977).
[114] 陈德昌等，中草药，**12**，106，389 (1981)。
[115] 富田真雄等，薬学雑誌，**71**，1069 (1951).
[116] Kubola, S. et al., *J. Org. Chem.*, **31**, 516 (1966).
[117] Ibragimova, M. U. et al., *Khim. Prir. Soedin.*, **7**, 211 (1971).
[118] Kametani, T. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 608 (1967).
[119] Guinaudeau, H., *J. Nat. Prod.*, **57**, 1033 (1994).
[120] Guinaudeau, H., *J. Nat. Prod.*, **38**, 290 (1975); **42**, 329 (1979).
[121] Green, J. F. et al., *J. Pharm. Sci.*, **69**, 936 (1980); Shamma, M. et al., *J. Org. Chem.*, **36**, 3253 (1971).
[122] 赵守训，南京药学院学报，**16** (2)，7 (1985)。
[123] 谢培山等，中草药，**11**，433 (1980)。
[124] 成桂仁等，中草药，**12**，150 (1981)。
[125] 孙南君等，中草药，**14**，148 (1983)。
[126] Cordell, G. A. et al., *Lloydia*, **40**, 1 (1977); Grochtmann, I. B., *Lloydia*, **45**, 102 (1982).
[127] Guinaudeau, H. et al., *Lloydia*, **38**, 275 (1975); Sonnet, P. E. et al., *J. Pharm. Sci.*, **60**, 1254 (1971).
[128] 张家铨等，药学学报，**11**，42 (1964)。
[129] CHEN, H. S. et al., *Chin. Chem. Lett.*, **2**, 787 (1991).
[130] Dayuan, Z., *Heterocycles*, **17**, 345 (1982); Koppaka, V. R., *Lloydia*, **45**, 783 (1982).
[131] 陈仲良等，化学学报，**39**，237 (1981)。
[132] 富田真雄等，薬学雑誌，**90**，1182 (1970); Tomita, M. et al., *Chem. Pherm. Bull.*, **19**, 770 (1971).
[133] Gilbert, B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 694 (1964).
[134] Dasgupta, S. et al., *Lloydia*, **42**, 399 (1979).
[135] Kunitomo, J. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 2197 (1971); Shimanauchi, H. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* II, 1226 (1973).
[136] Clark, G. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4998 (1970).
[137] Jackson, A. H. et al., *J. Chem. Soc.* (*D*), 149 (1971); Kametani, T. et al., *J. Chem., Soc.* (*D*), 352 (1971).
[138] Battersby, A. R. et al., *J. Chem. Soc.*, 2888 (1955).
[139] Kaneko, H. et al., *J. Org. Chem.*, **34**, 2803 (1969).
[140] 方圣鼎等，中草药，**12**，49 (1981)。
[141] 秦永祺，天津医药，(10)，450 (1978)；黄道同等，天津医药，(9)，399 (1978)。
[142] 赵承嘏，中国科学，**2**，191 (1951)。
[143] 东北制药总厂，医药工业，(4)，12 (1975)。
[144] 杭州第一制药厂试验室，医药工业，(8)，6 (1974)。
[145] 王晓良等，药学学报，**29**，576 (1994)。

[146] Kametani, T. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, I, 1218 (1976).
[147] Cheng, K. Z. et al., *J. Pharm. Sci.*, **59**, 1630 (1970).
[148] Messmer, W. M. et al., *J. Pharm. Sci.*, **61**, 1858 (1972).
[149] 翁尊尧等，药学学报，**17**，744 (1982)。
[150] Gates, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 228, 1141, 4839 (1950); **74**, 1109 (1952).
[151] 朱任宏等，化学学报，**30**，265 (1964)。
[152] Okamoto, Y. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1933 (1969).
[153] Theuns, H. G. et al., *Phytochem.*, **16**, 753 (1977).
[154] Spiff, A. I. et al., *Lloydia*, **44**, 160 (1981).
[155] Guinaudeau, H. et al., *Lloydia*, **45**, 237 (1982).
[156] 乐开孔等，中国药理学报，**2**，16 (1981)。
[157] 周继铭等，中草药，**12**，99 (1981)。
[158] Shamma, M. et al., *J. Nat. Prod.*, **47**, 1 (1984).
[159] 于德泉等，药学学报，**19**，904 (1984)。
[160] Takao, N. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 1880 (1978).
[161] 周继铭等，中草药，**12**，99 (1981)。
[162] Onda, M. et al., *Chem. Pherm. Bull.*, **18**, 1435 (1970); Stermitz, F. R. et al., *J. Med. Chem.*, **16**, 939 (1973).
[163] Danida, W. et al., *J. Med. Chem.*, **24**, 1100 (1981).
[164] 黄治勋等，化学学报，**38**，535 (1980)。
[165] Phillips, S. D. et al., *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 223 (1981).
[166] 方起程等，药学学报，**26**，303 (1991)。
[167] Blasko, G. et al., *Lloydia*, **45**, 105 (1982).
[168] Montgomery, C. T. et al., *J. Nat. Prod.*, **46**, 441 (1983).
[169] Preisner, R. M. et al., *Lloydia*, **43**, 305 (1980).
[170] Bhat, S. V. et al., *Lloydia*, **43**, 588 (1980).
[171] Guha, K. P. et al., *Lloydia*, **42**, 1 (1979); Schiff, P. L. et al., *J. Nat. Prod.*, **46**, 1 (1983).
[172] 赵守训等，南京药学院学报，(1)，5 (1980)；龚塘等，药学学报，**14**，439 (1979)。
[173] 陈维洲等，药学学报，**9**，277 (1962)。
[174] 刘昌孝等，中草药，**14**，45 (1983)。
[175] 黄加鑫等，药学学报，**14**，612 (1979)。
[176] Badu, D. D. et al., *Phytochem.*, **14**, 2524 (1975).
[177] 上海医药工业研究院等，医药工业，(5)，12 (1974)。
[178] 林隆泽等，化学学报，**39**，159 (1981)；Wu, W. N. et al., *Lloydia*, **40**, 508 (1977).
[179] Koike, L. et al., *J. Org. Chem.*, **46**, 2385 (1981).
[180] Scheinmann, F., *Phytochem.*, **19**, 1837 (1980)；戴世林，中草药，**12**，192 (1981)；周法兴等，中草药，**12**，439 (1981)。
[181] Kupchan, S. M. et al., *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **49**, 727 (1960).
[182] Kupchan, S. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4212 (1966).
[183] Bhakuni, D. S. et al., *Tetrahedron*, **31**, 2575 (1975).
[184] Tsuboi, T. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 2413 (1976).
[185] Guinaudeau, H. et al., *Lloydia*, **42**, 133 (1979); **47**, 565 (1984).
[186] Guinaudeau, H. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1122 (1982).
[187] Krane, B. D. et al., *Lloydia*, **45**, 377 (1982).
[188] Shamma, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3338 (1974).
[189] Ibuka, T. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 114, 133 (1975).
[190] 昆明制药厂，中草药通讯，(4)，42 (1970)。
[191] 昆明制药厂，中草药通讯，(4)，25 (1974)。
[192] Powell, R. G., *Phytochem.*, **11**, 1467 (1972).
[193] 陆永宁，中草药通讯，(3)，50 (1974)；李述文，中草药通讯，(4)，43 (1976)。
[194] 马广恩等，化学学报，**35**，204 (1977)。
[195] Powell, R. G. et al., *Tetrahedron Lett.*, 4081 (1969); *J. Pharm. Sci.*, **61**, 1227 (1972).
[196] Paudler, W. W. et al., *J. Org. Chem.*, **28**, 2194 (1963); **38**, 2110 (1973).
[197] 孙南君等，药学学报，**16**，24 (1981)。
[198] 马广恩等，药学学报，**27**，173，178 (1992)。
[199] 叶玉梅等，药学学报，**30**，12，491 (1995)。
[200] 刘维勤等，药学学报，**29**，33 (1994)。
[201] Kametani, T. et al., *J. Chem. Soc.* (C), 9 (1969).
[202] Fales, H. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3368 (1960).
[203] 翁尊尧等，科学通报，**21**，285 (1976)。
[204] 于德泉等，药学学报，**9**，424 (1962)。
[205] Ruben, F. et al., *Phytochem.*, **15**, 1093 (1976).
[206] Schmutz, J. et al., *Pharm. Acta Helv.*, **33**, 341 (1958).
[207] Goodvin, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1903 (1959).
[208] 利国威等，药学学报，**30**，715 (1995)；利国威等，中华放射医学与防护杂志，**13**，252 (1993)。
[209] Mcfarlene, I. J. et al., *Phyto Chem.*, **11**, 229 (1972).
[210] 杨峻山等，药学学报，**14**，167 (1979)；Wagner, H. et al., *Planta Med.*, **36**, 113 (1979).
[211] Hodson, H. F. et al., *Chem. Ind.* (*London*), 1551 (1958).
[212] Grant, I. J. et al., *Proc. Chem. Soc.*, **148** (1962).
[213] 方起程等，药学学报，**9**，77 (1962)；周同惠，药学学报，**5**，143 (1957)。
[214] Phillipson, J. D. et al., *Lloydia*, **41**, 503 (1978).
[215] Phillips, D. D. et al., *J. Am Pharm. Assoc. Sci Ed.*, **44**, 553 (1955); Lewis, J. J., *J. P. P.*, **8**, 465 (1956).

[216] Neuss, N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1474(1959); Woodward, R. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2023, 2657(1956).
[217] Klohs, M. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4084 (1955).
[218] Hulbner, C. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4084 (1957).
[219] Levin, R. H. et al., *J. Org. Chem.*, **38**, 1983(1973); Rahman, A. U. et al., *Tetrahedron*, **36**, 1063(1983).
[220] 姜达衢等，药学学报，**10**，614(1963)；魏均娴等，药学学报，**12**，409(1965)。
[221] 天津市药品检验药物研究所，中草药通讯，(4)，8 (1974)。
[222] Chakravarti, R. N. et al., *Nature* (*London*), **160**, 18 (1947); Woodward, R. B., *Nafure* (*London*), **162**, 155 (1948).
[223] Peerdemann, A. F., *Acta Crystallogr.*, **9**, 824(1956).
[224] Woodward, R. B., *Tetrahedron*, **19**, 247(1963).
[225] Medin, J. D. et al., *Planta. Med.*, **37**, 165(1979).
[226] Cava, M. P. et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 1055(1968).
[227] Wenkert, E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4990 (1973); Aimi, N. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 1182 (1978).
[228] Langlois, N. et al., *Phyto Chem.*, **18**, 467 (1979); Wenkert, E. et al., *Heterocycles*, **15**, 255(1981).
[229] Sarath, P. G., *Phytochem.*, **19**, 1213(1980).
[230] Svoboda, G. H. et al., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **47**, 834 (1958); **48**, 659(1959).
[231] Arai, G. et al., *Acta Crystallogr.*, **13**, 553(1960); Bücli, G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3099(1966).
[232] Hugel, G. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1597(1974).
[233] Herrmann, J. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3702 (1974).
[234] Nitra, A. K. et al., *Phytochem.*, **20**, 865(1981).
[235] Johns, S. R. et al., *Aust. J. Chem.*, **20**, 1463(1967).
[236] 胡昌奇，国外医学参考资料·药学分册，3，322(1976)。
[237] Wenkert, E. et al., *Helv. Chim. Acta*, **58**, 1560(1975).
[238] El-sayed, Aly. et al., *J. Nat. Prod.*, **44**, 289(1981).
[239] Kingston, D. G. et al., *Tetrahedron Lett.*, 649(1976).
[240] Bassleer, R. et al., *Planta. Med.*, **45**, 123(1982).
[241] Hutchiuson, C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5609(1974).
[242] 徐任生等，化学学报，**35**，193(1977)；林隆泽，化学学报，**40**，85(1982)。
[243] Wall, M. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3888(1966); Wani, M. C. et al., *J. Org. Chem.*, **34**, 1364(1969).
[244] 夏厚蔚，中草药通讯，(1)，25(1975)。
[245] Corey, E. J. et al., *J. Org. Chem.*, **40**, 2140(1975)；第五制药厂等，中国科学，**21**，87(1978)。
[246] 潘百川等，化学学报，**33**，71(1975)。
[247] Battersby, A. R. et al., *J. Chem. Comm.*, **30**, 31(1971).
[248] Johns, S. R. et al., *Aust. J. Chem.*, **20**, 555(1967).
[249] Kamiya, T. et al., *Tetrahedron*, **28**, 899(1972).
[250] Gross, D. et al., *Phytochem.*, **11**, 3082(1972).
[251] 梁晓天等，药学学报，**11**，412(1964)。
[252] Sevenet, T. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3120(1970).
[253] 张慧燕等，药学学报，**27**，113(1992)。
[254] 杨峻山等，药学学报，**28**，197(1993)。
[255] Arata, Y., *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 907, 1247(1965).
[256] 林绥等，药学学报，**29**，599(1994)；**30**，513(1995)。
[257] 陈迪华，中草药，**15**，180(1984)；王锋鹏，药学学报，**16**，943(1981)。
[258] 陈泗英等，云南植物研究，(增刊 1)，63(1988)；刘静涵等，中草药，**12**，97(1981)。
[259] 彭司勋等，药学学报，**28**，583(1993)。
[260] 畅行若等，药学学报，**16**，474(1981)；唐希灿等，中国药理学报，**2**，82(1981)。
[261] 蒋山好等，药学学报，**17**，282(1982)；韦璧瑜等，中药通报，(2)，26(1981)。
[262] Gubanov, I. A. et al., *Planta. Med.*, **13**, 200(1965).
[263] 徐东铭等，中草药通讯，**10**，246(1979)。
[264] 陈葆仁等，药学学报，**16**，70(1981)。
[265] 杨崇仁等，化学学报，**39**，445(1981)；王锋鹏，有机化学，(3)，161(1982)。
[266] 张君墉，药学学报，**30**，862(1995)。
[267] 梁敬钰等，化学学报，**46**，210，1053(1988)；Yoshizaki, F. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 2098(1988); Chen, W. M. et al., *Chin. Chem. Lett.*, **4**, 699(1993); Appendiano, G. et al., *Phytochem.*, **33**, 1521(1993); Berboni, L. et al., *Phytochem.*, **36**, 987(1994); Zhang, H. J. et al., *Heterocycles*, **38**, 975(1994); Zhang, J. Z. et al., *Chin. Chem. Lett.*, **5**, 497(1994).
[268] 岳琴，博士研究生论文，中国医学科学院中国协和医科大学，1995 年 11 月。
[269] Denis, J. N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5917 (1988); David, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11650 (1993).
[270] Kingston, D. G. I. et al., *J. Nat. Prod.*, **55**, 259(1992).
[271] Holton, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1597(1994); Nicolaou, K. C. et al., *Nature*, **364**, 630(1994).
[272] Brown, K. S. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2895(1964)；方泰惠等，药学通报，**16**，246(1981)。
[273] Brown, K. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4424 (1964).
[274] Kupchan, S. M. et al., *Tetrahedron Lett.*, 3145(1964); 3815(1966).
[275] Irikawa, H. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1821, 2585 (1969).
[276] Bird, G. J. et al., *Aust. J. Chem.*, **32**, 797(1979).
[277] Kaneko, K. et al., *Phytochem.*, **14**, 1295(1975).
[278] 朱子清等，化学学报，**21**，227(1955)；朱子清，化学通报，**4**，302(1979)。
[279] 梁晓天等，药学学报，**19**，894(1984)。

[280] 徐东铭等,中草药,**22**,132(1991);吴继洲,中草药,**15**,38(1984)。
[281] 梁光义,药学学报,**19**,309(1984)。
[282] 王锋鹏等,药学学报,**27**,273(1992);Nariddinov,R. N. et al.,*Khim Prir. Soedin.*,413(1967).
[283] Shakirov,R. et al.,*Khim. Prir. Soedin.*,3(1983).
[284] Samikov, K. et al., *Khim. Prir. Soedin.*, 529, 823 (1979).
[285] Kaneko, K. et al., *Phytochim.*, **9**, 2489, 2497 (1970), **11**,3199(1972);*Tetrahedron Lett.*,4801(1978).
[286] 荒田泰夫,化学的领域,**28**,887(1974)。
[287] 上海药物研究所,国外医学参考资料·药学分册,233,247(1976)。
[288] Corey, E. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2916 (1978); Corey, E. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6613 (1980); Meyers, A. I. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1375(1978);潘百川等,化学学报,**38**,502(1980);周启霆等,化学学报,**38**,507(1980)。
[289] Kupchan, S. M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1065 (1972).
[290] Kupchan,S. M. et al.,*J. Org. Chem.*,**42**,2349(1977).
[291] Kupchan, S. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5294 (1975).
[292] 周韫丽等,化学学报,**39**,427,933(1981)。
[293] 钱秀丽等,药学学报,**14**,182(1979)。
[294] 何直昇等,植物学报,**24**,360(1982)。
[295] Wani,M. C. et al.,*J. Chem. Soc. Chem. Comm.*,**12**,390 (1973).
[296] Feng,S. C. et al.,*Chin Chem. Lett.*,**5**,743(1994).
[297] Powell, R. G. et al., *J. Org. Chem.*, **46**, 4398(1981); Powell, R. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4929 (1982).
[298] Jeffreys,J. A. D. et al.,*J. Chem. Soc.* (*B*),826(1970).
[299] Wagner,H. et al.,*Helv. Chim. Acta*,**65**,739(1982).
[300] Wagner,H. et al.,*Helv. Chim. Acta*,**64**,283(1981).
[301] Funayama,S.,*Tetrahedron Lett.*,**21**,1355(1980).
[302] Tschesche,R. et al.,*Heterocycles*,**4**,107(1976).
[303] Tschesche,R. et al.,*Phytochem.*,**18**,720(1979);Ptsuka,H. et al.,*Phytochem.*,**13**,2016(1974).
[304] Tschesche,R. et al.,*Tetrahedron*,**31**,2944(1975).
[305] Tschesche,R. et al.,*Chem. Ber.*,**105**,3094(1972).
[306] Tschesche,R. et al.,*Tetrahedron Lett.*,2577(1973).
[307] Tschesche,R. et al.,*Phytochem.*,**13**,2328(1974).
[308] 刘明生等,药学学报,**27**,667(1992)。
[309] Bates, R. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1343 (1983).
[310] Jolad,S. D. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**99**,8040(1977).
[311] Zhao, Y. R. et al., *Chin. Chem. Lett.*, **5**, 127, 751 (1994).
[312] 北京制药工业研究所,中草药通讯,(3),8(1977);北京医药工业,(4),8~38(1975)。
[313] 刘嘉森等,化学学报,**44**,1035(1986)。
[314] He, X. C. et al.,*Chin. Chem. Lett.*,**5**,471(1994);Wu, B. G. et al.,*Chin. Chem. Lett.*,**6**,193(1995).

基本参考文献

1. 林启寿著,《中草药成分化学》,科学出版社,北京,1977年。
2. 徐任生主编,《天然产物化学》,科学出版社,北京,1993年。
3. 王锋鹏,"生物碱",载于姚新生主编,《天然药物化学》,人民卫生出版社,北京,1994年。
4. 王宪楷主编,《天然药物化学》,人民卫生出版社,北京,1988年。
5. 张如意,"生物碱",载于北京医学院等主编,《中草药成分化学》,人民卫生出版社,北京,1980年。
6. 江纪武等,《植物有效成分手册》,人民卫生出版社,北京,1986年。
7. 三桥博 他,"天然物化学",改訂第三版,南江堂,1989.
8. Manske,R. H. F.,"The Alkaloids Chemistry and Physiology",vols. 1~20,Academic Press,New York,1950~1979.
9. Brossi,A.,"The Alkaloids Chemistry and Physiology",vols. 21~39,1981~1990.
10. Cordell,G. A.,"The Alkaloids Chemistry and Physiology",vols. 40~42,1991~1992.
11. Saxton,J. E. et al.,"The Alkaloids",vols. 1~13(A Specialist Periodical Report),Royal Society of Chem.,London,1971~1983.
12. Raffauf,R. F.,"A Handbook of Alkaloids and Alkaloid-Containing Plants", John Wiley & Sons, Inc., New York,1970.
13. Glasby, J. S.,"Encyclopedia of Alkaloids", vols. 1~2, Plenum Press,New York·London,1975;vol. 3,1977.
14. Орехов, А. Д.,"Химия Алк, алойдов", Изл АН СССР, МОСКВА,1955.

shengwu jiangjie juhewu

生物降解聚合物 Biodegradable Polymers

见塑料(可环境降解)。

shengwuzhi huaxuepin

生物质化学品 Biomass Chemicals

曲音波 山东大学微生物系
高培基 山东大学微生物研究所

1. **生物质资源** …… 509
1.1. 定义和组成 …… 509
1.2. 可供利用的资源量 …… 509
1.3. 特点和重要性 …… 510
1.4. 现状与展望 …… 510
2. **转化淀粉为化工产品** …… 510
2.1. 淀粉的结构、物理化学性质和提取方法 … 510
2.2. 直接或改性后用作辅料 …… 511
2.3. 生物化工原料 …… 511
2.4. 聚合物合成中的功能性填料或组分 …… 511
2.5. 活性材料 …… 511
3. **木质纤维材料和纤维素转化** …… 511
3.1. 木质纤维素材料的结构特点和组分分离技术 …… 512
3.1.1. 纤维素的结构及其理化性质 …… 512
3.1.2. 木质纤维素的结构和组成 …… 512
3.1.3. 纤维素的分离制备技术 …… 512
3.2. 纤维素衍生物的生产与应用 …… 512
3.2.1. 纤维素酯 …… 512
3.2.2. 纤维素醚 …… 512
3.2.3. 纤维素接枝共聚物 …… 512
3.3. 纤维素的降解转化 …… 513
3.3.1. 酸水解和酶水解 …… 513
3.3.2. 发酵生产生化产品 …… 513
3.3.3. 热化学气化、液化工艺的开发 …… 513
4. **半纤维素的转化利用** …… 513
4.1. 半纤维素的结构和理化性质 …… 513
4.2. 半纤维素的化学转化 …… 513
4.3. 半纤维素的生物转化 …… 514
5. **转化木质素为化工产品** …… 514
5.1. 木质素的结构和物理化学性质 …… 514
5.2. 生物降解木质素的应用 …… 514
5.3. 工业木质素的应用 …… 514
6. **壳聚糖及其应用** …… 515
6.1. 化学结构和物理化学性质 …… 515
6.2. 在工业上的应用 …… 515
参考文献 …… 515

1. 生物质资源

1.1. 定义和组成

生物质(biomass)，可以广义地泛指除矿物燃料外的所有由生物合成的有机物质，但从资源、物质和能量的转化利用角度出发，则专指光合作用的主要产物植物体，包括人类有意栽培的传统农作物（谷物、甘蔗等）、天然植被（森林、灌木、草丛等）、水生植物和藻类等。本条目主要讨论后者。

从化学组成上看，几乎所有生物质都是复杂的混合物，主要成分包括易于被人类和动物消化吸收的淀粉、油脂和蛋白质等可食用部分和植物残体中的主要成分——木质纤维材料(lignocellulosics)，包括纤维素、半纤维素和木质素等。另外，甲壳动物和真菌合成的几丁质(壳多糖，chitin)数量巨大，也可属此范围内。

1.2. 可供利用的资源量

据估计，地球上每年的生物质总生成量高达1.8Tt，其中每年有100Gt通过光合作用而再生[1]。目前能被人类直接利用的只占其中很小一部分。联合国粮食组织估计，每年的生物质收获量约6000Mt：农作物籽实2000Mt，秸秆2500Mt，工业用木材500Mt(50%用于生产纸张和板材)，采伐和加工废弃物约500Mt，燃料用木材500Mt。其中农林残余物和燃用部分3500Mt，使用效率很低，有待进一步开发利用。作为食物和工业原料的

2500Mt谷物和木材中，又有相当一部分作为工业废渣废液、城市垃圾（废纸等）而排出，可开发用作二次资源。

中国是个农业大国，1991年仅小麦、水稻、玉米3种主要作物就年产378Mt[2]，估算秸秆量约520Mt。这些秸秆曾作为农业地区的主要燃料而发挥过重要作用。但随着近年来农民生活的不断改善，不少地区已改用煤炭等更便利的能源。秸秆除部分用作肥料、饲料或造纸外，急待开发新用途。蔗渣、造纸废渣废液等农副产品加工废物的年生成量高达数千万t，这也是待开发的二次资源。中国的森林覆盖率较低（1991年为13.4%），木材年产量约$58\times10^6m^3$。伐木残余物（树枝、树头和劣质材等）和加工残余物（树皮、锯末等）估计与木材产量近似。在产出较为集中的大型林场和木材加工厂，可作为工业资源开发利用。

1.3. 特点和重要性

与化石燃料资源（石油、煤炭等）相比，生物质资源具有两个显著的特点。首先是它的可再生性。地球上的化石燃料资源是上亿年地质变化的产物，已失去了再生条件，只会越用越少。而生物质资源是可以通过光合作用不断再生的。只要保护好土地资源和水资源，保护好生物物种，对生物质资源进行有节制地采集和主动培植，生物质资源就是取之不尽用之不竭的物质和能量宝库。

其次，只要开发利用得当，生物质资源不会对环境生态造成损害。大量使用石油等矿产资源，已造成空气中二氧化碳和二氧化硫等废气浓度升高，形成了所谓的温室效应和酸雨等环境问题，正威胁着人类的生存。而作为天然产物的生物质资源及其转化产物均可被微生物降解，这本身就是自然界碳素循环的中心环节。开发利用这一过程不会造成环境中二氧化碳的净增加，从而不会对地球生态造成危害。

由于有上述两个特点，生物质资源在维持人类社会持续发展中，具有不可替代的重要作用。但是，作为化工原料资源，生物质资源也有其不足之处。例如，尽管其产量巨大，但分布通常十分分散；产量受气候等条件影响很大，不少种类为季节性生成；多半比容较大，不利运输；有些含水易腐，保存困难等等。这就给资源的收集、运输、贮存带来了很多困难，往往只能就近利用。人类的日趋都市化将增加边远地区生物质资源开发的困难。

1.4. 现状与展望

生物质资源长期以来一直是人类生活和生产资料的最主要来源，只是随着近代工业革命的进展，煤炭和石油等矿产资源才逐步取代生物质成为能源和化学工业的主要原料，建立起了以石油等一次性矿产资源开发利用为基础的现代工业社会。生物质只是作为天然高分子材料或发酵工业原料等，在化学工业中处于较不重要的位置。然而，70年代初，一场由阿拉伯国家对西方国家的石油禁运引起的能源危机提醒人们，石油和天然气等一次性矿产资源是有限的，已无再生可能，应尽早寻找替代物质。作为地球上最丰富的可再生资源，生物质将重新受到重视。70年代中期至80年代中期，以寻找石油替代物为主要目标的生物质资源转化为能源和化工原料（乙醇和汽化、液化产物等）的研究形成了高潮。美、法、加、日等发达国家和巴西、印度等发展中国家都投入了巨额资金和大量人力物力进行了研究开发，并取得了一系列重要进展[1]。尽管其后的石油跌价减轻了对此的压力，使研究势头有所减弱，然而80年代西方国家的粮食“过剩”，加上对环境问题（如汽油中的铅、酸雨、温室效应、核反应堆安全、污染控制等）的日益关注，以及国内政治需要（如巴西等不产油国的贸易平衡），使对生物质资源的开发研究转向了更广的目标：资源开发、环境保护和人类社会的持续发展。除部分原有技术外，近年来开发的各种新技术，如能源作物（如菊芋、甜高粱、速生林等）栽培、木质纤维素降解转化等，主要由于经济上的原因，多半还未能成功地在商业中大规模的实施。但在开发过程中所取得的经验已在通过物质循环回收能量、减少污染和处理废物等方面得到采用。随着资源和环境问题的演变和生物质转化技术的日趋成熟，生物质资源作为能源和化工原料的作用必将越来越重要，以生物质资源开发利用为基础的新型工业将逐步形成，最终成为人类社会长期持续稳定发展的基本支柱之一。

2. 转化淀粉为化工产品

2.1. 淀粉的结构、物理化学性质和提取方法

淀粉是绿色植物（包括藻类）在光照条件下，利用二氧化碳和水在叶绿体中合成的多糖，是由碳、氢、氧3种元素组成的碳水化合物（另见淀粉和淀粉制品）。通常以0.001～0.15mm直径的球形、卵形等颗粒存在，各种植物的淀粉颗粒形态各异[3]。

淀粉的基本组成单位是麦芽糖。它是由2个葡萄糖分子以α-1,4糖苷键构成的二糖。由数百个D-葡萄糖残基通过α-1,4糖苷键组成的链状分子称为直链淀粉（amylose）。由6000个以上D-葡萄糖残基组成，并在α-1,6位上有支链而呈树枝状结构的称为支链淀粉（amylopectine）。两类组分在淀粉中所占的比例随植物品种而异。直链淀粉能溶于热水而不成糊状，遇碘成深蓝色，可完全被淀粉酶水解为麦芽糖或葡萄糖。支链淀粉不溶于水，在热水中膨胀为糊状，被β-淀粉酶水解时，仅支链部分被水解为麦芽糖，需由异淀粉酶（水解α-1,6糖苷键）配合才能彻底水解[3~5]。

工业用淀粉主要是从马铃薯、甘薯和木薯等块茎或块根，玉米和小麦籽粒等原料中浸提得到的白色无定形

粉末状物质。世界的年产量约 20～30Mt[6]。对薯类原料经粉碎、碎磨破坏植物细胞结构和淀粉颗粒与细胞质的联结后，再经离心分离就可得工业用淀粉。对谷类原料则需先经在二氧化硫液中浸泡以软化胚内蛋白质。近年来又发展了高压匀浆处理技术（high-pressure homogenized），可使分离效率进一步提高[7]。

淀粉颗粒在冷水中可被分散，加热时颗粒膨胀，到达临界温度时，颗粒体积突然增加，呈现胶凝作用，水化成胶体溶液。可以通过比较简单的技术对其加以改性和化学衍生。淀粉在酸或酶的作用下，可部分或全部水解为寡糖和葡萄糖，从而获得更广泛的工业用途。目前淀粉主要用于食品、饲料和发酵工业，在化学工业中的应用也在日益增多。依其功能可用于辅料、生物化工原料、合成聚合物的功能性添加剂或组分以及活性材料等 4 个方面。

2.2.　直接或改性后用作辅料

淀粉的粘合、保水和成膜等特性可通过物理、化学和酶处理而加以改进，使其粘度稳定性、粘合、增稠、快速干燥能力和成膜特性等都有所增强和改进，故而在医药、造纸、纺织、铸造、钻井等工业中作为辅助剂而获得了广泛的应用。如通过加热和剪切力（即预糊化）使淀粉“结晶”破裂，得到水溶性无定形产品。由酸或酶水解使淀粉分子量下降，粘度减小。淀粉与环氧烷化合物反应生成羟烷基淀粉醚衍生物，其中羟乙基淀粉，用于造纸工业表面施胶，其糊化温度低，蓄水性和胶粘性都好，还可用作代血浆和血液冷冻时的保护剂。羟丙基淀粉具有亲水性，易于膨胀和糊化，能在冷水中膨胀，在食品工业中用作增稠剂。还可制成透明的可食用的薄膜[8]。淀粉与具有两个或多个官能团的试剂起反应，不同淀粉分子间的羟基间形成醚键或酯键而交联起来，交联后增强了分子间氢键强度，限制了淀粉颗粒的膨胀、糊化，因而对热、酸和剪切力都有高稳定性，适用于橡胶制品的防粘剂和滑润剂，干电池电解液的增稠剂，铸造、陶瓷用胶粘剂[9]。

淀粉作为医药产品的赋形剂由来已久，与一氯酸醚化制成的羧甲基淀粉钠是片剂的优良崩解剂。也用作罐头的密封粘胶、牙膏粘合剂，或用于日用化妆品中。

2.3.　生物化工原料

以淀粉及其水解产物葡萄糖为原料，经微生物发酵，可生产各种醇、醛、酮、酸、酯等有机化工产品，如乙醇、丙酮、丁醇、乙酸、乳酸、2,3-丁二醇、甘油，葡萄糖酸、柠檬酸、亚甲基丁二酸等化工和医药上的重要产品。如果单纯从生产成本上考虑，比较简单的有机化工产品，如丙酮、丁醇、乙醇、乙酸等，通过化工方法由石油生产往往比发酵法更经济。但在特定的国家和地区，出于传统（历史原因）、安全（用于食用或医药）、技术乃至政治原因（如发达国家的粮食“过剩”和贫油国家的外贸平衡），发酵法仍是重要的生产手段。其中发酵法乙醇在乙醇总产量中所占的比例，近年来在逐步上升。而柠檬酸等较复杂的有机产品的生产则只有生物法才经济可行。至于氨基酸、核苷酸、维生素、微生物多糖（如黄原胶）、各种酶制剂和单细胞蛋白等生物代谢产物，则只能通过微生物发酵法生产，淀粉和葡萄糖通常为主要原料[10,11]。与石油化工工艺相比，生物发酵工艺具有原料来源广泛，使用条件温和（不需要高温、高压等），三废易于综合处理等优点，产品种类也多种多样，因而具有广泛和诱人的发展前景。生物化工工业正逐步发展成为化学工业的重要分支。

2.4.　聚合物合成中的功能性填料或组分

在聚乙烯等聚合物生产的起泡、挤出、压模、吹膜等工艺过程中，加入一定比例的淀粉，借助淀粉表面与聚合物的互相作用，可得到具有新功能的产品。如淀粉聚乙烯薄膜不透水，但仍有一定透气性，适于做雨衣。含淀粉的聚乙烯、聚氯乙烯薄膜可以被微生物降解，在生产垃圾袋、农膜、瓶子等产品中，已获成功应用。

作为多羟基化合物，淀粉可与聚氨酯类结合，使硬泡沫材料热膨胀系数减小，产品外形稳定，绝缘性也好。

淀粉的水解物加入尿素甲醛树脂中时，可发生共缩合作用，减少加热过程中甲醛的逸出和改进产品的防潮性能。

借助引发自由基的产生，淀粉可与丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺、苯乙烯等人工高分子的单体起接枝共聚反应，由此可合成具有新特性的聚合物，如丙烯腈淀粉共聚物制成的超级吸水材料，具有高粘性、极好的吸水性和保水性，可吸收相当自重千倍以上的水，具有广泛用途。

2.5.　活性材料

淀粉的水解产品——葡萄糖、麦芽糖及葡萄糖的衍生物山梨糖等，都可用化学、酶学方法对其分子中的醛、醇基进行氧化、还原、氨基化、醚化、酯化、甙化、异构化等，生产种类繁多的医药、化工产品。如蔗糖-6-脂肪酸酯、1,4-山梨糖脂肪酸酯等表面活性剂用于化妆品；乙酰基葡萄糖用于清洗剂；由赤藓醇转化出的 1,2,4-丁三醇用作多种药物的中间体等。

3.　木质纤维材料和纤维素转化

同作为植物贮藏物质而易于分解利用的淀粉等谷物原料相比，作为植物体细胞壁成分的木质纤维材料通常要难以被分解和利用。除利用纤维物质本身的性能，用于造纸、纺织、建筑等行业外，植物纤维在化学工业中的应用还很有限。但是作为地球上数量最大的可再生性资源木质纤维素类物质具有更重要的开发价值，必将成为未来的化工产品的主要原料之一。

3.1. 木质纤维素材料的结构特点和组分分离技术

3.1.1. 纤维素的结构及其理化性质

纤维素的化学组成比较简单，是由2个葡萄糖分子通过脱水β-D-糖苷键形成的纤维二糖分子组成的直链状分子。分子链长，变化较大，从γ-纤维素中的少于15个葡萄糖残基到α-纤维素中每分子长达10000～14000个残基。纤维素分子间从侧面同相邻的反向排列的分子通过氢键结合在一起，组成直径约3.5nm（35Å）的原纤维。几束原纤维再形成10nm（100Å）至25nm（250Å）的微纤维。不同种类的纤维素，如棉花、苎麻、甘蔗渣和木材纤维等的结晶形态特征及微细结构各不相同。各研究人员提出了不同的纤维素超分子结构模型。普遍接受的观点认为，微纤维内可根据分子排列程度的不同，而分为高度有序排列的结晶区和较少有序的非结晶区或无定形区。

纤维素及其衍生物的大分子链是半刚性的，在适当条件下可以形成溶致性液晶或热致性液晶。由纤维素液晶可纺制高强度、高模量的纤维和制成新型高分子复合材料[12]。

纤维素的高结晶性和氢键缔合的结构大大限制了纤维素的溶解和应用范围。纤维素不溶于水和一般的有机溶剂，溶于铜氨溶剂、二甲基亚砜/多聚甲醛溶剂和氯化锂/二甲基乙酰胺溶剂等特殊溶剂体系中。纤维素溶液适用于制备人造纤维、中空纤维膜等。

3.1.2. 木质纤维素的结构和组成

在自然界中，除棉纤维是较纯的纤维素外，所有植物纤维材料都是纤维素与其他高分子化合物的混合物。从化学组成上植物纤维可分为两大类：果胶纤维素（pectocelluloses，或称韧皮纤维，如亚麻、黄麻、苎麻等）和木质纤维素（lignocelluloses，包括作物秸秆和木材等）。前者的纤维素含量高达82%～85%，但产量较少。木质纤维素由纤维素、半纤维素和木质素3类主要组分及少量蛋白质和各种可抽提物组成。各种木质纤维材料的组成见表1。通常由纤维素组成的原纤维形成植物细胞壁的“骨骼”，半纤维素和木质素为细纤维间隙的填充物质，进而再以不同比例形成各种复杂的细胞壁结构。

表1 不同木质纤维材料的主要组成，%[1]

木质纤维材料	桦木	云杉	作物秸秆	木材残余物
纤维素	44.9	46.1	30～45	45～56
半纤维素	32.7	24.6	16～27	10～25
木质素	19.3	26.3	3～13	18～30

3.1.3. 纤维素的分离制备技术

由于木质纤维材料中3类组分的物理化学性质明显不同，通常都需要先将3类组分进行程度不同的分离后，再分别加以开发利用。目前在工业上应用较广的纤维素分离技术是造纸制浆工艺，其方法包括烧碱法、硫酸盐法、中性亚硫酸盐法和石灰法等。这些方法都是在较高温度下，利用氢氧化钠和硫酸盐等化学品降解和溶出木质素以及部分半纤维素而达到分离纤维而制浆的目的。但是，由于这些工艺的能耗高，化学品消耗量大，易于造成环境污染，因而难以将木质纤维素资源用于大宗低值化学产品（如乙醇）的生产。利用能选择性地降解木质素的白腐菌对木质纤维材料进行生物预处理，可以明显降低制浆能耗和化学品消耗，有良好的应用前景，但目前处理时间较长，有待改进。近年来研究较多的是所谓的蒸汽爆碎预处理：在200℃左右高温下，利用半纤维素中乙酰基团分解产生的乙酸，分解大部分半纤维素和部分木质素，并利用瞬时减压造成的爆碎作用破坏植物纤维细胞结构，使纤维呈易分离和降解状态。此方法具有高效低耗等优点，并已进行了小型工业规模试验，预期将成为最有希望实用化的植物纤维预处理技术。其他开发中的新技术还有稀酸水解半纤维素、辐射处理等。

3.2. 纤维素衍生物的生产与应用[12]

3.2.1. 纤维素酯

经醋酸酯化后生成的醋酸纤维素是没有强烈氢键的无定形链状聚合物，成膜后具有选择性高、透水量大、耐氯性好、价廉易得，制膜工艺简单等优点，已成为目前广泛应用的膜材料。此外，三醋酸纤维素还用作电影胶片和照相片基材料，二醋酸纤维素用于纺制香烟过滤丝束。作为热塑性聚合物，硝化纤维素被用作涂料和胶片。

3.2.2. 纤维素醚

目前已开发的纤维素醚产品有羧甲基纤维素（CMC）、乙基纤维素、甲基纤维素、羧乙基纤维素、羟丙基纤维素和羟丙基甲基纤维素等。CMC生产通常以棉短绒为原料，生产工艺有水媒法和溶剂法两种。近年来又研究提出了多碱碱化制取均一取代的CMC方法，制备出高纯度高粘度牙膏型CMC产品。CMC（通常为其钠盐）在纺织、造纸、医药、橡胶、陶瓷、石油等工业中有广泛的用途。

3.2.3. 纤维素接枝共聚物

通过将纤维素及其衍生物与其他单体接枝共聚，可获得新型的聚合物，如纤维素与聚丙烯腈、硝化纤维素与乙烯单体的均相接枝共聚物。粘胶纤维与聚苯乙烯乳液

的接枝共聚，由于有效地阻止了均聚物的生成，其接枝共聚物可代替羊毛，并已应用于工业生产。甘蔗微晶纤维素的接枝共聚物则可作为蔗汁澄清和煤粉悬浊液的高效絮凝剂。

随着对纤维素结构及其改性的深入研究，特别是近年来纤维素非水溶剂体系的出现，使纤维素的许多化学改性反应可能在均相体系中进行，从而有可能制取更多的可与合成高分子材料竞争的高功能的纤维素新材料。

3.3.　纤维素的降解转化

3.3.1.　酸水解和酶水解

作为葡萄糖的脱水聚合物，纤维素可被强酸或纤维素酶水解生成其单体葡萄糖。酸水解工艺已有数十年的历史，在两次世界大战期间，德国人都曾使用木材水解糖来发酵生产酵母菌体和酒精，来应付战时的食品和燃料短缺。但是由于酸法水解的糖得率较低（仅 50%左右），经济效益不佳，并造成污染，二战以后这些工厂很快下马了。前苏联依靠其丰富的森林资源，曾建立了强大的水解工业，近年来也由于效益和污染等问题而有所衰落。中国在黑龙江林区建有一家水解厂，目前仍在生产中。酸水解得糖率低的主要原因是水解过程中产生的糖会被进一步降解生成羟甲基糠醛和乙酰丙酸等降解产物。70 年代能源危机之后，西方国家重新大力研究酸水解工艺，提出了浓酸低温水解、二步水解等新工艺，得糖率已有明显改进。

酶法水解具有反应条件温和，酶解得糖率高，无有害副产物等优点，但也存在需要深度预处理（较大的酶分子较难接触带有结晶结构的不溶性大分子），酶生产成本较高，酶解反应慢等问题。近年来，美、法、日等国都开展了酶法水解纤维素工艺的中试研究，取得了可喜的研究进展，水解发酵成本与酸法相近。酶解所使用的纤维素酶均为由木霉、青霉、曲霉等霉菌所产生的复杂纤维素酶系。目前对纤维素酶解机理的研究、酶系组成和酶解工艺的优化，使用基因工程等手段改造产酶菌株等研究工作仍在深入地进行，以求使酶解工艺进一步实用化。

3.3.2.　发酵生产生化产品

经过适当预处理的纤维素，可以被某些纤维素降解微生物直接降解转化成微生物菌体蛋白质，用作饲料或食品添加剂，或者通过单菌或配合乙醇等发酵菌发酵生产各种化工产品。由于这类直接发酵方法受到微生物降解纤维素能力的限制，目前研究较多的仍是使用酸法或酶法先将纤维素水解变成葡萄糖，进而发酵生产各种生化产品的二步工艺。其中酶法转化可分为水解和发酵分步进行以及同时进行两类工艺。后者由于能随时将酶解产生的糖立即转化为发酵产品，去除了酶解糖对酶活性的反馈抑制，从而提高了酶解速率和得糖率，受到了重视。从理论上讲，所有能由葡萄糖发酵生产的各种生化产品，都有可能由纤维素水解糖来发酵生产。但目前只对乙醇、丙酮、丁醇和单细胞蛋白等少数产品进行了深入研究和中试生产。由于面临价格低廉的石油、粮食等原料的竞争，除在前苏联等部分地区外，纤维素水解工艺尚未在商业中大规模实施。

3.3.3.　热化学气化、液化工艺的开发

早在 19 世纪中叶至 20 世纪初，人们就已经在商业上对木材进行分解蒸馏而生产甲醇等产品。此后，随着合成气转化工艺的开发和天然气、石油化学工业的发展，木材热解工艺逐步被取代。70 年代后期至 80 年代中期，由于能源危机，以及对资源、环境问题的关注，使人们对生物质材料，特别是对用农林废弃物、城市废物和有机污泥等废弃资源的热化学气化、液化来生产燃料（气态或液态）或化工原料的技术又重新发生了兴趣，并开展了大量研究工作。新的流化床气化工艺等使此类技术更接近实用。最近，美国夏威夷州提出了一项诱人的设想：开发 36000hm^2（公顷）集约管理与短期轮作的能源作物，建立日加工 7000t 生物质原料（含水 50%）、年产 700ML 甲醇的工厂，用甲醇来代替该州陆上运输消耗的所有汽油与柴油燃料[13]。预计的甲醇批发价为 0.16 美元/L，显示了良好的应用前景。生物质气化生产可燃气、液化生产裂解油等研究也有不少进展。

4.　半纤维素的转化利用

4.1.　半纤维素的结构和理化性质

半纤维素是植物纤维材料中非纤维素碳水化合物的统称（按惯例，少量的果胶质和淀粉除外）。与纤维素不同，半纤维素是由两种或两种以上单糖基组成的不均一聚糖，大多带有短侧链。糖基上常含有乙酰基团。阔叶木及草类中的半纤维素几乎全部为聚木糖类（聚阿拉伯糖木糖、聚 4-*O*-甲基葡萄糖尾酸木糖等），针叶木中的半纤维素则多还含有聚葡萄糖甘露糖和聚半乳糖葡萄糖甘露糖。半纤维素的含量、组成和结构随植物纤维原料的来源乃至生长条件的不同而不同。

木材半纤维素的平均聚合度通常在 200 左右，它在酸性条件很容易被水解成单糖，在高温下会由于乙酰基的脱落而发生自水解作用，形成低聚合度的低聚糖（旧称寡糖）。在碱性条件下也可以发生部分降解或水解。常使用碱溶液来抽提和制备半纤维素。

4.2.　半纤维素的化学转化

半纤维素酸水解的主要产物为木糖，提取后可用于染色、制革等行业，也可用作糖尿病人的甜味剂。木糖经

氢化后可生产木糖醇，并广泛用于医药、轻工、食品、国防、塑料、化工等行业[14]。半纤维素水解时如使用较高温度等苛刻条件，水解产生的二糖会进一步脱水生成糠醛(呋喃甲醛)，经蒸馏分离后，可用于制造合成树脂、电绝缘材料、清漆、呋喃西林和精制粗蒽，并用作防腐剂和香烟香料等。糠醛经催化氢化可生产糠醇，用作溶剂，或缩聚生成糠醇树脂。糠醇树脂可用作木材、橡胶、金属和陶瓷等的粘合剂，也可用于制造涂料、胶泥和塑料等。上述产品的生产工艺目前都已成熟，多半以玉米芯为原料，是中国新的产品出口行业。

4.3. 半纤维素的生物转化

在木质纤维素材料的稀酸预处理和蒸汽爆碎预处理中降解分离出来的半纤维素水解物，以及部分造纸制浆工艺废液中的糖类，可以被酵母菌以及很多微生物吸收利用，合成饲用或食用菌体蛋白，或发酵生产纤维素酶和半纤维素酶制剂。后者在纺织、造纸、洗涤剂和饲料等工业中有广泛用途。少数微生物还能使木糖发酵为酒精(如树干毕赤酵母、管囊酵母等)或2,3-丁二醇（如肺炎克雷伯氏菌)等重要的化工产品。目前不少微生物学者都在努力通过遗传工程等手段来改造或构建木糖发酵菌株，提高其耐酒精和耐水解产生的抑制物的能力，以便使木质纤维素资源中的半纤维素部分也能在工业上转化为酒精，从而提高酒精总得率，降低生产成本，实现工业化。

5. 转化木质素为化工产品

5.1. 木质素的结构和物理化学性质[15,16]

在木材和其他植物残体中，除纤维素和半纤维素等碳水化合物外，还存在一类具有芳香环结构的聚合物——木质素（另见木质素)。木质素由碳、氢、氧3种元素组成。与纤维素相比，其含碳量高而含氢和氧量低。木质素是由5种苯丙烷基结构单元通过醚键、碳键及酯键联结而成的具有三维立体结构的高聚物。含甲氧基($-OCH_3$)、羟基(—OH)、羰基($\diagdown C{=}O \diagup$)等基团。X射线衍射分析表明，木质素呈无定型结构。由植物中分离出的木质素为粉末状，随提取方法不同而呈淡黄、黄褐等不同颜色。其分子量因植物种类和提取方法不同而有很大差异（$10^3 \sim 10^8$d，1d=1u≈1.6605×10^{-27}kg)。

在生物合成的聚合物中，木质素是最稳定的物质，很难为化学方法溶解、分解或被微生物降解。

由于木质素具有多种功能基团和联结键，存在酚型(结构单元上存在游离酚羟基)和非酚型芳香族环，因而具有多种反应能力。在蒸煮条件下，可与氢氧化钠、硫酸盐、亚硫酸盐等中的OH^-、HSO_3^-、HS^-、S^{2-}发生亲核反应而溶出。在氯水溶液中发生亲电子取代反应和氧化裂解反应。这些反应是制浆造纸工业中制浆和漂白工艺的基础。

作为具有可再生性生物质资源的重要组分之一（通常为植物残体的10%～25%)，木质素部分能否有效利用对整体资源开发的经济可行性有重要影响，因而愈来愈受到重视。

5.2. 生物降解木质素的应用[17]

植物残体中的木质素在土壤中主要在多种微生物作用下参与腐殖质的形成，是土壤肥力的基础。白腐真菌选择性地降解木质素的能力已被试用于制造生物机械浆。微生物对木质素的生物降解涉及侧链分解、苯环断裂、聚合物的解聚、去甲基、羟基化等氧化分解反应，是一个很复杂的过程。在此过程中产生的低分子的酚类化合物正被试用作化工原料。由于生物降解过程缓慢，过程控制困难，其产品在经济上目前尚难与石油化工竞争。但从发展角度看，木质素有可能成为苯酚类化工原料的一个主要来源。

5.3. 工业木质素的应用[12,18,19]

目前工业木质素的主要来源有制浆造纸蒸煮废液、木材酸水解渣及烤胶生产废渣等。制浆造纸工业通过蒸煮分离纤维的过程中，木质素被转化为木质素磺酸盐、碱木质素等而溶于蒸煮液中，是主要的污染源。中国碱性草浆产量占世界总量的75%。除碱回收外，黑液中回收的碱木质素估计每年约500～600kt之多。碱木质素是高热量、无毒的酚型结构的大分子。分子中含酚羟基、醇羟基、甲氧基，有氧化还原性。可直接作为钻井泥浆添加剂、稠油降粘剂、堵水剂。未经提取的碱法草浆黑液也可直接用作上述产品。硫酸盐或亚硫酸盐制浆中生成的木质素磺酸盐有良好的分散性和粘合性，已作为混凝土结构材料、灌浆材料和油田泥浆等广泛使用。经过氯化、磺化、与丙烯酰胺或丙烯酸接枝共聚，或与硅酸盐交联等改性处理，这些木质素衍生物的分散性、热塑性和粘合力等性能可进一步改进，开发更广泛的用途，如生产香草醛二甲亚砜等。

从碱法草浆黑液中还可分离出低分子的芳香族有机酸类化合物，某些化合物具有植物生长调节活性，如促进松、柏苗木生根，幼苗生长，稻、麦根系发育，抗病增产能力等。

在碱回收工艺中，木质素等有机物可直接用作燃料。木材酸水解工业中去除纤维素和半纤维素后的残渣称为水解木质素，其发热量为23～25MJ/kg（5500～6000kcal/kg)，经过滤、离心分离后可直接作为燃料，也可作为建筑材料和橡胶制品的填料。由于其化学反应性差，改性研究（如制成硝化木质素，酚、醛缩合木质素等)获得成功应用的报道很少。高温热解后可得到焦油和

酚类。

6. 壳聚糖及其应用

6.1. 化学结构和物理化学性质[3]

壳聚糖，又名几丁质(chitin)，很少单独存在于自然界，常与蛋白质络合或共价结合。大量存在于甲壳动物、节肢动物的外壳中，故而又称为甲壳质。也是真菌细胞壁的主要成分。每年合成量约为 10^9t，是很重要的一类生物质。

壳聚糖是由乙酰氨基葡萄糖（或称 *N*-乙酰葡萄糖胺）聚合而成的直链高聚物。可被看作为纤维素的衍生物(C-2-羟基被乙酰氨基取代)。很多性质与纤维素相似，也排列为微纤维状，由链间氢键交联而呈晶体结构。分子量一般在 10^6 数量级。不溶于水、稀酸、碱液和有机溶剂。可溶于六氟异丙醇、六氟丙酮等中。溶于卤酸或氯化锂成胶浆，喷丝固化可制成白色丝状纤维。

6.2. 在工业上的应用

壳聚糖有较好的机械强度和化学稳定性。分子内有氨基，具强吸附和螯合作用，在化工、医药的分离纯化中有广泛应用。制成的阴离子絮凝剂能有效吸附重金属离子，用于废水处理。制成的反渗透膜，脱盐效率高，可透过 K^+、Na^+、Cl^- 及血清蛋白，透水性弱，适用于人工肾用膜。日化工业中可作为牙膏添加剂和固发剂。用于制造水果保鲜膜。包裹作物种籽后可防止菌类侵染，提高抗病性。

在高温浓碱液中发生脱乙酰反应，得到程度不同的脱乙酰后的甲壳糖(chitosan)，其可溶性增加很多。控制脱乙酰化和改性处理的条件，可制备水溶性甲壳糖，在印染、造纸、感光乳剂、粘合剂等方面有广泛应用。甲壳糖溶于醋酸，可成膜或喷丝成纤维，进而制成透析用中空纤维。经超声降解后形成微晶甲壳糖，可用作纺织整理剂、食品增稠剂、药物压片辅料，还具有止血、促进创伤愈合功能。经磺化生成的硫酸酯结构类似肝素，具抗凝血功能。甲壳质和甲壳糖经酰基化后亲水性减弱，亲油性增加，与人体有较好的相容性，可制成吸水性手术缝合线。甲壳质及甲壳糖在氧化还原体系引发下，可与多种烯类单体发生接枝共聚反应，得到具有不同物理特性的产品，有待开发应用。

从生物质中分离提取的化工产品还很多，如橡胶、油脂、树脂等，由于比较特殊或产量较小，不在此讨论，可直接查阅有关资料。

参考文献

[1] Chahal, D. S. (ed.), "Food, Feed and Fuel from Biomass", Oxford & IBH Publishing Co. PVT. Ltd., New Delhi, 1991.

[2] 国家统计局编，《中国统计年鉴 1992》，358 页，中国统计出版社，北京，1992 年。

[3] 吴东儒主编，《糖类的生物化学》，304 页，349 页，高等教育出版社，北京，1987 年。

[4] Whistler, R. L. et al., "Starch: Chemistry and Technology", 2nd ed., Chap. I, Academic Press, 1984.

[5] 张树政主编，《酶制剂工业》，456～458 页，科学出版社，北京，1984 年。

[6] 施小伦，淀粉与淀粉糖，(3～4)，1 (1985)。

[7] J. Mensen 等，淀粉与淀粉糖，(1)，53 (1991)。

[8] 张力田，淀粉与淀粉糖，(3)，1 (1991)。

[9] 同 [8]，(4)，1 (1991)。

[10] 同 [8]，(4)，1 (1989)。

[11] 同 [8]，(5)，1 (1989)。

[12] 高洁、汤烈贵，纤维素科学与技术，**1** (1)，1，(1993)。

[13] Phillips, V. D. et al., *Appl. Energy.*, **35** (3), 167～175 (1990).

[14] 尤新，《木糖醇的生产和应用》，267 页，轻工业出版社，北京，1984 年。

[15] 中野準三编，《木质素的化学》(中译本)，第 7，11，12 章，轻工业出版社，北京，1988 年。

[16] 陈国符、邬义明主编，《植物纤维化学》，第 2 章，轻工业出版社，北京，1986 年。

[17] Higuchi, T. (ed.), "Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components", p. 219, p. 535, p. 557, Academic Press, New York, 1985.

[18] 孙东九、王煜，纤维素科学与技术，**1** (2)，60 (1993)。

[19] 薛普雯、邹顺生，纤维素科学与技术，**1** (4)，17 (1993)。

shengwuzhi neng

生物质能 Biomass Energy

王孟杰 中国农业工程研究院/中国生物质能技术开发中心（统稿，1.）
封 俊 中国农业大学（2.，3.）
安洪萍 中国农业工程研究院（4.1.，4.2.）
熊承永 四川成都沼气研究所（4.3.）
姚永福 中国沼气学会（4.3.）
姚向军 农业部农村能源与环保技术开发中心（4.4.）
施德铭 中国农村能源研究培训中心（5.）
方 放 中国农村能源研究培训中心（5.）

1. 生物质能 …… 518
1.1. 生物质能资源 …… 518
1.1.1. 生物质能来源与属性 …… 518
1.1.2. 生物质能分类 …… 519
1.1.3. 资源量与区域分布 …… 519
1.2. 生物质能开发与利用 …… 519
2. 生物质与太阳能 …… 521
2.1. 太阳能 …… 521
2.1.1. 太阳辐射 …… 521
2.1.2. 中国的太阳能资源 …… 521
2.1.3. 太阳能的生物利用率 …… 521
2.2. 光合作用 …… 521
2.2.1. 光合作用过程 …… 522
2.2.2. 光合作用率 …… 522
2.3. 碳循环 …… 522
3. 生物质能资源的生产与再生产 …… 523
3.1. 生产的周期性与可再生性 …… 523
3.1.1. 周期性 …… 523
3.1.2. 可再生性 …… 523
3.2. 生产与再生产方式 …… 523
3.2.1. 自然生产与再生产 …… 523
3.2.2. 人工生产与再生产 …… 523
3.3. 森林生物质能资源的生产与再生产 …… 523
3.3.1. 薪炭林 …… 523
3.3.2. 能源植物 …… 525
3.3.3. 林业废弃物 …… 525
3.4. 农业生物质能资源的生产与再生产 …… 525
3.4.1. 秸秆 …… 525
3.4.2. 畜禽粪便 …… 526
3.4.3. 其他农业废弃物 …… 526
3.4.4. 燃用植物油 …… 528
3.4.5. 水生植物 …… 529
3.5. 工业有机废水 …… 530
3.5.1. 资源量 …… 530
3.5.2. 特性 …… 530
3.5.3. 利用现状 …… 530
3.6. 城市废弃物 …… 530
3.6.1. 人粪便 …… 530
3.6.2. 城市生活垃圾 …… 531
4. 生物质能转换技术 …… 531
4.1. 生物质燃烧技术 …… 531
4.1.1. 燃烧过程 …… 531
4.1.2. 燃烧设备 …… 532
4.1.3. 燃烧热能与产物的利用 …… 534
4.2. 生物质气化 …… 535
4.2.1. 热解气化热力学过程 …… 535
4.2.2. 气化工艺和设备 …… 535
4.2.3. 可燃气体的利用 …… 540
4.3. 沼气技术 …… 540
4.3.1. 沼气 …… 540
4.3.2. 生物质厌氧消化过程 …… 541
4.3.3. 生产工艺 …… 543
4.3.4. 生产装备 …… 545
4.3.5. 沼气利用 …… 549
4.3.6. 沼气技术综合利用 …… 550
4.3.7. 沼气建设与环境 …… 551

4.4. 生物质液化…… 551
4.4.1. 生物质热分解…… 551
4.4.2. 生物质干馏…… 551
4.4.3. 生物柴油…… 552
4.4.4. 生物质燃料酒精…… 554
4.4.5. 甜高粱茎秆制取酒精…… 556
4.4.6. 木材直接氢化液化…… 557
5. 开发前景…… 557
5.1. 生物质在可再生能源的地位…… 557
5.2. 生物质能利用的技术路线…… 558
5.2.1. 推广省柴灶…… 558
5.2.2. 生物能转换…… 558
5.3. 生物质能利用与环保…… 559
5.3.1. 生物质资源利用的环境影响评价…… 559
5.3.2. 生物质能开发利用与持续农业…… 560
参考文献…… 560

1. 生物质能[1]

生物质能由太阳能转换而来的以化学能形式贮藏在生物质中的能量。生物质是自然界中有生命的、可以生长的各种有机物质，包括动植物和微生物，是人类赖以生存的物质基础。生物质能作为能源利用，可转化为多种不同形式，而且在转换系统中的每一个环节都可以为人类造福，它具有全程良性循环的特征。人类的衣、食、住、行都离不开生物质能，最终的残余物可作腐殖质还田，排放的二氧化碳是绿色植物进行光合作用所必需的物质之一，而且扩大地球上的绿色面积会使由于过量排放二氧化碳已经恶化的环境得到改善。这个特征是任何其他能源所不具备的。生物质能有多种形式，可以是固体、气体和液体，经加工提高品位可取代任何化石燃料。生物质能是可增殖和再生的，但在开发利用中也存在产地分散、密度小、体积大、热值低，不便于收集、运输和贮藏的缺点。

目前，国际社会对生物质能的开发利用都极为重视，有的已达到一定规模的产业化开发。中国亟待深入研究的问题如下。

(1) 生物质能开发战略决策。包括对生物质能开发利用进行定性、定量分析，论证其在能源领域里的地位，人力财力投入，制订切实可行的规划。

(2) 进行资源评估，优化结构。根据市场需求有计划地扩大高能量生物质资源生产。

(3) 开发生物质能高效转换及利用技术。

1.1. 生物质能资源

地球上生物质能资源 (bioenergy resources) 是很丰富的。每年全球靠光合作用可产生生物质 120Gt，其所含能量为当前全球能耗总量的 5 倍。从可利用情况看，据世界各国主要粮食作物和林产品 1989 年和 1990 年的产量推算，全世界每年可从其副产品和加工残余物中获取 111×10^{18}J 生物质能含量，这个量相当于 1985 年世界商品能源总消费量的 1/3；其中发展中国家可获得生物质能量 69×10^{18}J，接近于其商品能源消费总量。

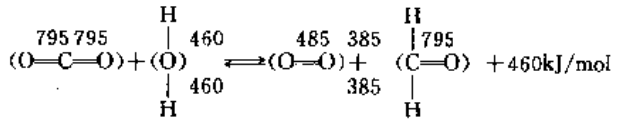
从表 1 所列世界各地生物质能品种及年产量可知，中国的年总产量是 14.31EJ，是美国与加拿大总量的 84%，是欧洲总量的 121%，是非洲总量的 131%，是拉美总量的 90%。其构成品种在结构上不易改变，因为与农、林、牧业生产关系密切，依赖于产品结构，但作为林业能源生产和能源作物生产，要因地制宜，经优化提出合理结构。单纯为了生产能源而栽培生物质的很少，除了巴西大量种植甘蔗生产酒精外，目前大部分生物质能源来自农林牧业废弃物。高光效能源植物的选育是开发生物质能的重要途径。如大量种植甘蔗、甜高粱、甜菜、甘薯等良种高产作物；林业上营造速生、丰产、萌生力强的树木，如巴西的香胶树，新西兰的杨树，美国宾州大学培育的杂交白杨，美国加州培育的红杉，中国南方的桉树、相思树，长江流域的赤杨、麻栎、刺槐，北方地区的火炬树、紫穗槐都是具有薪炭林特点的资源[2]。

1.1.1. 生物质能来源与属性[3]

太阳能经光合作用的自然转换以化学能的形式贮存于生物质内，即贮存于化合物原子间的化学键中。从光合作用总反应式：

$$CO_2+H_2O\xrightarrow{h\nu}(CH_2O)_n+O_2\uparrow$$

可以看出，反应前后的碳、氢、氧分子数目没有变化，只是 3 种元素作了新的排列，原子结构的改变出现了新的化学键。太阳能提供了化学键改变所需的能量，并以化学势能贮存下来，据测定，氢原子与氧原子之间的键能 (H—O) 为 460kJ/mol；氧原子和氧原子之间的键能 (O—O) 为 485kJ/mol；氧原子和碳原子之间的键能 (O—C) 为 795kJ/mol；碳原子和氢原子之间的键能 (C—H) 为 385kJ/mol。于是可以测算出二氧化碳和水的总键能是 2510kJ/mol，光合反应后氧气和碳水化合物的总键能是 2050kJ/mol，即：



光合作用后贮存的460kJ/mol的化学势能即生物

表1 世界各地生物质资源年产量[1],EJ

地　区	玉米秸	麦秸	稻草	蔗渣	粪便	森工残余物	薪柴	合计
发达国家								
美国、加拿大	2.95	1.93	0.13	0.19	3.08	7.66	0.92	16.86
欧洲	0.61	2.39	0.04	0	4.22	4.12	0.41	11.79
日本	0	0.02	0.24	0.01	0.30	0.41	0	0.98
澳大利亚、新西兰	0	0.29	0.02	0.19	1.36	0.35	0.02	2.23
前苏联	0.23	1.97	0.04	0	3.58	3.92	0.60	10.34
小计	3.8	6.6	0.5	0.4	12.5	16.5	1.9	42.2
发展中国家								
拉丁美洲	0.71	0.38	0.29	3.58	7.21	1.47	2.12	15.76
非洲	0.48	0.25	0.20	0.54	5.38	0.75	3.31	10.91
中国	1.23	1.75	3.43	0.48	4.81	1.27	1.34	14.31
亚洲其他国家	0.51	1.88	5.29	2.70	10.91	2.31	4.62	28.22
大洋洲	0	0	0	0.03	0.02	0.05	0.04	0.14
小计	2.9	4.3	9.2	7.3	28.3	5.8	11.4	69.2
全世界	6.7	10.9	9.7	7.7	40.8	22.3	13.3	111.4

能。若把1mol碳水化合物和1mol氧气结合进行燃烧,即可变成1mol二氧化碳和1mol水,同时得到460kJ的能量。

1.1.2. 生物质能分类

(1) 按资源分类

a. 古生物化石能源　在一定的地质年代(古生代、中生代～上亿年前),地球上的生物有机质聚积成堆,由于地壳变迁,被埋没在地层下,经过漫长的地质年代天然复杂的化学变化和生物化学变化生成煤、石油、天然气。经现代开采为高品位能源利用。因人类历史与地质年代比较实为短暂,故认为化石能源是不可再生的。

b. 现代植物能源　新生代(几百万年前)以来,在地球上生长进化产生的现代能源植物。自远古人类钻木取火以来,一直作为能源使用至今。

薪柴:产于薪炭林、用材林和经济林的枝桠以及木材加工废弃物等木质类燃料。

秸秆:农作物收获后,不作为食品和饲料而剩余的根、茎、叶等草木本燃料。

杂草:在荒原、野坡、丘陵丛生的草本植物燃料。

水生能源植物:产于海洋和淡水湖泊的可作为能源利用的植物,如海藻、水葫芦。有的可制取沼气,有的可制取酒精。

油料作物:籽粒、果实或茎秆富含油质的植物,榨其汁液,可制取燃料油。如棉籽、麻籽、桐柏等。

c. 生物有机质废弃物　人类的生活和生产活动消费生物有机质过程中产生的废弃物。如人和动物的排泄物——粪便,农副产品加工过程中的下脚料,食品厂、屠宰场、酒厂、糖厂、造纸厂排出的废水和废渣,以及城市垃圾与污水。

(2) 按品位分类

a. 一次生物质能源　在自然界或人工环境下,由太阳能经光合作用转换生成的生物质能源。如能源植物和农业废弃物。

b. 二次生物质能源　生物质资源经加工转换为高品位能源。如液体燃料——生物燃油,酒精和气体燃料——热解生物气、沼气,以及生物炭。

1.1.3. 资源量与区域分布[4]

生物质能是中国和发展中国家农村消费的主要能源资源,决定生物质资源量的主要参数是物质量。生物质资源量随着农作物产量的增长,林木种植面积的扩大,养殖业和畜牧业的发展,人口增长等而相应增加。据估算,目前可利用的资源量约有4亿多t标准煤。其中作物秸秆约占近270Mt标准煤,人畜粪便约多于100Mt标准煤,薪柴约70Mt标准煤,但地理分布不平衡,作物秸秆一半以上资源集中在四川、河南、山东、安徽、河北、江苏、湖南、浙江、湖北等9个省区,广大西北地区和其余省市秸秆数量较少。全国1/5以上薪柴资源分布在西南3省,而甘肃、新疆、宁夏、江苏、安徽、山西、河北、山东、辽宁、吉林等10个省区尚不到1/6。

1.2. 生物质能开发与利用

为了广泛有效地利用生物质能,世界各地都正在开发利用生物质能高效转换技术,使生物质成为具有广泛用途的热能、电能和动力用燃料。

(1) 燃烧 生物质能传统的用法是直接燃烧。如中国农村炊事、采暖,一般燃烧效率在15%左右,经改造的节柴灶效率可达25%～30%。工业用燃烧器、硫化床燃烧器,可提供热水、蒸汽和热风。高效生物质能燃烧炉国内外都有成型技术,且已商品化生产。

(2) 气化 生物质在密闭容器内利用空气在高温条件下经干燥、干馏、氧化、还原热化学反应,产生CO、H_2、CH_4、C_mH_n可燃混合气(其中不可燃部分有CO_2、O_2、N_2)。气化炉有固定式和硫化床式。气化后的可燃气体,直接燃烧意义不大,总效率低,投资高。可燃气体用来发电或热电兼供才有意义。

生物质经厌氧消化产生沼气也是有前途的气化技术。沼气工程一次性投资大,转换效率低,但综合效益好。产出的可燃气体可作为热源和发动机燃料,同时处理了有机垃圾,治理了环境;消化后的沼渣、沼液是优质速效肥料。中国农村户用沼气建设规模是世界领先的,1994年底保有543万个户用小型沼气池,年产沼气$13.4\times10^8m^3$;中型以上的沼气供气站可供8.3万户用气,年供气$3580\times10^4m^3$;沼气发电站装机容量3745kW。中国沼气技术现处于稳步发展阶段[5]。但目前沼气工程成套设备和配套设施与世界先进水平差距很大。

(3) 液化 生物质转化为液体燃料,其方法很多:

热化法——气化、高温分解、液分化(木材制甲醇);

生化法——水解、发酵(生物质制酒精);

机械法——压榨、提取(油料作物榨油);

化学法——甲醇合成、酯化(油料作物制取柴油替代品)。

生物质能液化制取的液体燃料主要用于动力机。有的发动机不必改装或稍加改装便可使用。表2说明生物质燃烧及转化效益。

80年代开始,世界上生物质能开发利用出现新的动态。

a. 包括中国在内的一些国家研制效率达85%以上的生物质燃烧炉。

b. 全世界农村地区在不断改进户用沼气池,中国和印度最多。

c. 法国和日本使用并向国际市场推出了高效厌氧消化装置,采用高密度甲烷菌附着技术处理有机废水,效率比传统方法提高10倍。沼气发电系统也有新的发展。

d. 巴西90%的小汽车用酒精作燃料,仅此项每年节约外汇15亿美元,该技术系列设备已向国外出口。欧共体已建成4座木屑甲醇工厂,计划本世纪末以生物能满足其成员国5%的能源需求。

e. 种植石油,开发植物世界的石油资源。巴西的香胶树,每株年产50kg左右与石油成分相似的胶质。美国加州人工种植黄鼠草,每hm^2可年产6000kg石油。美国西海岸海域培育的巨型海藻,一昼夜生长60cm,可用以生产类似柴油的燃料油。美国佐治亚技术研究所的一座生物反应试验厂推出一项专利——生物质热解生产可燃气、木炭和燃料油,产油率达40%。意大利也建立了这种试验厂。

生物质来源于自然,不必加工便可利用,但由于密度小,热值低,需经转化提高品位才适于大规模高层次利

表2 生物质燃烧及转化效益汇总表[6]

装置类型	功率范围	效率 %	投资 元/kW	每年运行及管理费用 元/kW	减少CO_2排放 kg/GJ生物质
热,kW					
木柴火炉	5～20	50	1500	100	28
木柴锅炉	200～2000	85	1500	150	52
草锅炉	50～200	60	1500	150	34
电,MW					
算栅式锅炉/蒸汽透平	10～30	25	13000	450	47
硫化床/蒸汽透平	10～30	30	13000	450	56
气化器/STIG	20～100	35	10000	350	66
气化器/CC	20～100	42	12500	450	79
热动力,MW					
硫化床/TD蒸汽透平	10～30	电:20;热:60			71
气化器/CC	20～100	电:37;热:33			88
气化器/柴油机	0.3～3	电:34;热:36			84

注:STIG——蒸汽喷入燃气轮机(steam injected gas turbine);

CC——联合循环(combined cycle);

TD——涡轮机传动装置(turbine driver)。

用，不如其他商品能源见效快，故长期以来遭到忽视。目前，世界性开发生物质能资源的普遍动向应该促使人们重视生物质能资源的开发与转换技术的研究，引进设备要力求形成产业，尽量少引进产品。

2. 生物质与太阳能

2.1. 太阳能

太阳内部不停地进行着的热核反应，以电磁波形式向宇宙空间辐射释放出的能量。太阳是一个炽热的火球，拥有巨大的能量，辐射的能量就达 3.865×10^{23}kJ/s，是地球上最大的可再生能源资源(见太阳能)。

2.1.1. 太阳辐射

太阳传递能量的方式。虽然太阳辐射放出的能量是巨大的，但仅有 $1/(2.2\times10^9)$被地球表面截获，其中又有约 30%被地球的大气层反射回太空，约 23%被大气层吸收，真正到达地球地面和海洋的能量只有 47%。是目前人类社会 1 年能量总消耗的 8000 倍。

太阳光在穿过地球大气层时，又分为直接辐射和散射辐射，两者之和为太阳总辐射。

(1) 光谱　太阳发射出的是一个连续光谱。不仅有可见光，还有红外线、紫外线、射电波及 X 射线等。地球上绿色植物能利用的光波长为 400～700nm。它只占太阳辐射的 43%，称之为光有效辐射。

(2) 太阳常数　在日地平均距离的地球大气层上界垂直于太阳光线的平面上，单位时间内太阳总辐射能的数值为 1367W/m²(见太阳能)。虽然太阳辐射是恒定的，但地球绕太阳公转时，日地距离在变化，因此太阳常数实际上是一变数，由于椭圆的偏心率很小，日地距离相对变化率仅为±1.7%，因而太阳常数的偏差小于 3.4%。

(3) 太阳辐射强度　太阳辐射强度是随时间变化的，一天之中有昼夜之分，一年之中有四季之分，它是随地球和地球表面相对于太阳空间位置的变化而变化的。在地面上，太阳辐射强度是随地区纬度、海拔高度、云量、大气透明度等因素而变化的，实际是受地区地理和气候条件的影响。

2.1.2. 中国的太阳能资源[7]

中国是太阳能资源十分丰富的国家，太阳能年辐射量大约在 335～835kJ/(cm²·a)，日照时数为 1000～3000h，按照太阳能总辐射量的多少，中国可分为 5 个能量等级区(见表 3)，一般以太阳能辐射总量大于 500×10^4kJ/(m²·a)为太阳能资源丰富或较丰富地区，小于 420×10^4kJ/(m²·a)则为太阳能资源贫乏地区，中国除四川省和贵州省等少数地区外，2/3 以上地区都适合开发利用太阳能(见太阳能)。

表 3　中国的太阳能资源分布

类别	年日照时数 h	年辐射总量 10^4kJ/(m²·a)	主要地区
1	3200～3300	670～837	宁夏北部，甘肃北部，新疆南部，青海西部，西藏西部
2	3000～3200	586～670	河北西北部，山西北部，内蒙，宁夏南部，甘肃中部，青海东部，西藏东南部
3	2200～3000	502～586	山东，河南，河北东南部，山西南部，新疆北部，吉林，辽宁，云南，陕西北部，甘肃南部，广东南部，福建南部，江苏北部，安徽北部
4	1400～2200	419～502	湖南，湖北，广西，江西，浙江，福建北部，广东北部，陕西南部，江苏南部，安徽南部，黑龙江
5	1000～1400	335～419	四川，贵州

2.1.3. 太阳能的生物利用率

绿色植物利用所吸收的光能通过光合作用进行物质生产的效率，在太阳能辐射的连续光谱中，包含着占总能量 53%的红外线、紫外线等是不能被绿色植物所吸收的。即使是能被绿色植物吸收的红光、蓝光和紫光等可见光谱，在辐射过程中，由于受折射光的绿色转化机制等因素的影响，利用率也是很低的，一般而言，绿色植物只能从辐射到地面的阳光中，吸收 0.5%～3.5%的辐射能。尽管如此，地球上全部绿色植物所吸收的太阳总能量也是非常巨大的。地球上每年通过光合作用由二氧化碳转化为有机物质的碳素总量达 1200×10^8t，折算为干物质约 3000×10^8t，因此，生物质能是一种非常丰富的可再生能量，至今为止是太阳能最好的贮存方式。

2.2. 光合作用

绿色植物体内的叶绿素通过吸收光能，使二氧化碳和水合成为有机物并释放氧，把光能转化为化学能，贮积于有机物中的过程。光合作用可用下式表示：

$$6CO_2+6H_2O\xrightarrow[\text{叶绿素}]{\text{太阳能}}C_6H_{12}O_6+6O_2\uparrow$$

上述转化过程包含着两种意义。

(1)物质转化　即绿色植物吸收水分、无机盐和二氧化碳，通过叶绿体把这些简单的无机物转化为碳水化合物和糖，它们正是一切动物包括人类生存所必需的食物。

(2) 能源转化　把 1g 原子的碳转化为碳水化合物，

约需要把 469kJ 的太阳能转化为化学能载入有机物中合成一个最简单的碳水化合物。如葡萄糖分子，需要 6 个碳原子，就要 2813kJ 的太阳能。贮存于各种有机物中的能量，在人类或其他动物的消化过程又被释放出来，满足生命活动所需的能源。

由于光合作用贮积的化学能，不仅对于植物本身，而且对于不具光合作用能力的其他生物的生活，也是不可缺少的能源，从这个意义上讲，农业生产的本质就是人类通过种植，利用植物来转化和蓄积太阳能，并获得自身的生命活动所需能量的过程。

2.2.1. 光合作用过程

包括光反应和暗反应两个部分。

(1) 光反应 绿色植物的叶绿体内发生的物理和化学反应。反应过程非常复杂，主体是光通过叶绿素把水分解为氢离子(H^+)和氢氧根离子(OH^-)，氢氧根离子(OH^-)在酶的作用下形成水并放出氧，其过程是：

$$HOH \xrightarrow{h\nu} H^+ + OH^-$$

$$2OH^- \longrightarrow H_2O_2 \xrightarrow{\text{酶作用}} H_2O + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$$

(2) 暗反应 将二氧化碳(CO_2)固定并还原为有机物的过程，这一过程不依赖于光，并且与光反应同时进行，相互促进和制约。暗反应也是一个非常复杂的循环反应系统，大体可分为羟化阶段、还原阶段和复原阶段。暗反应过程用光反应的产物构造出多种多样的有机物，是生物圈碳素循环的重要环节。

在暗反应过程中，CO_2 被固定的方式有 3 种。

a. 三碳(C_3)方式，CO_2 被固定为第一个稳定产物，即磷酸甘油酯，它含有 3 个碳原子，故称三碳方式，用三碳方式进行光合作用的植物称为三碳植物，如大豆、小麦等。

b. 四碳(C_4)方式，CO_2 被固定为最初产物时是苹果酸和天门冬酸，它们含有 4 个碳原子，故称四碳方式，对应的植物叫四碳植物，如玉米、甘蔗等。

c. 景天代谢(CAM)方式，一些植物，如景天、仙人掌等，是晚上打开气孔，吸收 CO_2，贮存于苹果酸内，白天气孔关闭，放出 CO_2，进行光合作用。

2.2.2. 光合作用率[8]

进行光合作用的效率，不同植物及同一植物在不同生长期的光合作用率并不相同，这一点在生物质生产上具有重要意义。绿色植物的叶绿体是光合作用的主体，叶绿体正常进行光合作用要有一定的条件，光合作用率受到许多外界环境因素的影响，除了叶龄以外，光的质量、CO_2 浓度、水、温度也是最为重要的因素。

(1) 光与光合作用 太阳能是全光谱的，但绿色植物的叶绿体对光的吸收具有明显的选择性，不同植物对光的光谱要求并不相同。

光照强度和光照时间将影响光合作用。在一定范围内，光合作用随光强提高而上升，达到一定值后，光合作用率维持不变。光合作用率随光强变化有二条界限，下限为光补偿点，此时光合作用的二氧化碳结合率与植物呼吸作用的二氧化碳释出率相平衡。上限是光饱和点，受二氧化碳浓度的限制，光强增加，光合作用率保持不变。

(2) 二氧化碳浓度与光合作用 光、二氧化碳和水是光合作用的基本条件，在光照和水充足的条件下，光合作用率随二氧化碳浓度的上升而上升。目前大气中的二氧化碳浓度仅为 0.3%，与光照强度并不一致，增加二氧化碳浓度，可以提高光合作用率。

(3) 水分与光合作用 水分是植物光合作用的必需成分，也是向植物输送无机养分的载体。水分亏缺对光合作用率有明显的影响，因为绿色植物的叶绿体在进行光合作用时，CO_2 是通过叶小气孔被叶绿体吸收的，如果水分供给亏缺，则叶子体内的水分就会向大气蒸腾，结果是叶子气孔关闭，从而阻碍光合作用的进行，同时，水分亏缺还会导致酶活性的降低，也影响到对 CO_2 的吸收速度。

(4) 温度与光合作用 在自然适温条件下，温度变化对植物光合作用率的影响并不太显著，一般地，温度升高，光合作用率上升，但在超过适温范围的高温或低温条件下，光合作用率均要下降，严重时会导致植物丧失光合作用功能，或不能恢复到原有水平。

(5) 叶龄与光合作用 叶子的光合作用率在出叶后，随叶子的伸展及叶面积的增大而提高，当达到最大值之后，又随叶片衰老而降低。

2.3. 碳循环

碳元素从生物界到非生物界，再从非生物界进入生物界的往复过程。碳循环是以 CO_2 形态进行的，如图 1 所示。碳循环的实质是能量的循环，碳元素起着媒介和载

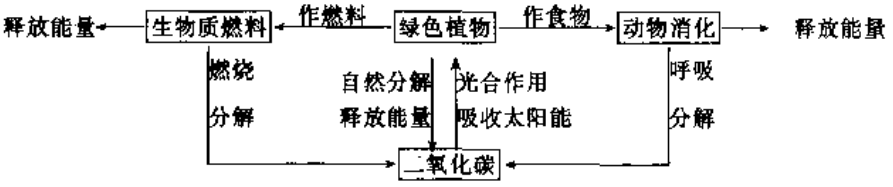


图 1 碳循环

体的作用。大气中的 CO_2 在绿色植物进行光合作用的过程中，进入植物体内，把太阳能转化为生物质以化学能的方式贮存起来，绿色植物中贮存的化学能通过 3 条主要途径释放出来。

(1) 作为人类或其他动物的食物，在消化分解的过程中释放出能量。

(2) 作为燃料在燃烧过程中释放出能量。

(3) 在自然分解的过程中释放出能量。在绿色植物释放能量的同时，CO_2 又从生物界返回到非生物界。

碳在循环过程中始终保持着平衡状态，即通过光合作用将二氧化碳固定到生物质中，和通过呼吸、分解和燃烧过程排出的二氧化碳之间处平衡，大气中的 CO_2 浓度大体维持在 0.3%的恒定值。

但是，在远古时代，通过光合作用固定的 CO_2，远远超过由呼吸、分解和燃烧排出的 CO_2 的总量，这些沉积下来的生物质就是当今埋藏于地下的煤和石油。现今人们大量开采和使用石油和煤，使得大气中 CO_2 浓度呈上升趋势。

3. 生物质能资源的生产与再生产

3.1. 生产的周期性与可再生性

3.1.1. 周期性

生物质能资源生产的规律性变化。植物干物质生产依赖于植物自身的光合作用，而光合作用的进行与光照和植物生长特性有密切关系。光照和植物生长表现出的周期性，使生物质能资源的生产呈现出明显的周期性。

(1) 季节性　地球绕太阳公转使地球气候呈季节性变化，光照时间、光照强度及温度等环境的因素均呈现出明显的变化，这就决定了绿色植物的光合作用也具有明显的季节性，因而植物干物质生产具有季节性。

地球自转使每时每刻的光照强度都在变化，光照强度、温度等因素的白昼变化对植物光合作用同样具有极大的影响。

(2) 植物生长寿命　植物从发芽到衰死全过程的生命期限。植物干物质生产的周期性与植物的生长寿命有关。光合作用在绿色植物的不同生长期是不同的，因而植物干物质的生长量也就不同。对一年生植物，如水稻、小麦、玉米等，其生长的周期性很明显。对树木等多年生植物，虽然其周期性并不明显，但干物质生产的积累量的变化也是非常明显的，在整体上具有周期性。

(3) 周期性特征　农作物及其他高等植物一般以 1 年为周期而重复生长，同一种植物在每年大体相同的时间出叶、开花、落叶，构成干物质生产的一个循环。这种周期性具有如下特点：

a. 消耗去年以前所生产的物质进行初期生长；

b. 把光合作用的产物构成植物体，扩大干物质生产；

c. 贮存物质以供来年生长。种子、树干、根系等，是植物初期生长的必要物质，它们是上一生长周期的物质积累，经过光合作用，物质生产被扩大，在开花期后，种子部分开始大量积累物质，而茎、叶、根等部分的生长却变得缓慢，这是为来年作准备，开始新的循环。

3.1.2. 可再生性

生物质的重复再现性能。生物质在本质上是太阳能的贮存形式，只要太阳辐射能存在，绿色植物的光合作用就不会停止，生物质就会将太阳能不断地贮存起来。在生物质作为能源被消耗掉的同时，又释放出二氧化碳，以维持光合作用的进行，周而复始的循环就使生物质能资源具有可再生性。

生物质能资源是一种取之不尽、用之不竭的能源资源。

3.2. 生产与再生产方式

3.2.1. 自然生产与再生产

生物质能资源的生产与再生产主要是大自然自发地通过光合作用来进行的。地球上的绝大多数生物质能资源都贮存在森林、草场、农作物田间和海洋生物之中，而光合作用进行的自然生产与再生产实际上保持着一种动态平衡，即生物质能的生产量与其自然消耗是大体平衡的。

3.2.2. 人工生产与再生产

薪炭林是人工营造的生物质能资源，它以获得生物质燃料为目的。在中国，通过人工营造、封山育林和改造残次林等方式发展薪炭林的生产，以 3～4 年为砍伐周期来维持薪炭林的再生产。尽管中国薪炭林面积只占其全部森林面积的 4%，但它对缓解中国农村能源的供需矛盾起了非常重要的作用。

种植业生产虽然并不是以生产生物质能源为目的，但每年种植业产品中作为能源资源的生产量与其粮食生产量相当，由于生产目的不同，二者的生产有时并不一致，如种植矮秆抗风作物时，秸秆总量则相对减少。种植业年复一年地进行，在提供大量食物的同时，也不断地生产出可用作一次能源的农作物秸秆。1991 年全世界的农作物秸秆总量约 2500Mt，中国 1994 年的农作物秸秆总量约为 600Mt。

3.3. 森林生物质能资源的生产与再生产

3.3.1. 薪炭林

用作燃料而经营的森林。薪炭林是中国森林的五大

林种之一。

(1) 概况 薪柴是最早被人类利用的能源，至今在发展中国家人民的生活用能中仍占有重要地位。在东南亚，薪炭林占生活总能耗的42%，非洲为58%。1985年中国农村生活用能消耗薪炭林约276Mt，生产用能消耗约50Mt，共占农村总能耗的45%。薪炭林是一种可再生的生物质能源，世界上的许多国家都制定了生产、利用和研究薪炭林的计划。印度计划到2000年发展薪炭林$3200\times10^4hm^2$。美国的研究机构已将森林能源的研究列为战略性课题。中国从1984年开始把在燃柴困难的地方发展薪炭林作为植树造林的首要任务，从1985年起，有计划地在全国发展薪炭林，已成为在世界上发展薪炭林规模最大的国家之一，对缓解中国农村燃料紧缺的矛盾，改变生态环境起了重要的作用。

(2) 薪炭林树种 营造薪炭林是以培育高产生物量为目标，因此，薪炭林树种应具备以下特点：(a)生长快，速生高产，轮伐期短；(b)萌生力强；(c)热值高；(d)适应性和生存能力强；(e)有根瘤菌，能固氮；(f)燃烧性能好，无毒，无味，烟少；(g)易干燥；(h)易加工；(i)除作燃料外，可兼作它用；(j)能固沙护土，保护植被。

不同地区有不同的薪炭林树种，它们能适应其气候、土壤、水质、风沙等条件，采用人工直播或飞机播种即可成林。树种选择应遵循因地制宜、适地建树的原则。优先选用当地优质树种，引进外地优良树种时，应先试验，成功后再推广。中国各地区主要薪炭林造林树种见表4。

表4 中国各地区主要薪炭林造林树种

地 区	主要薪炭林造林树种
东北地区	江柳、蒙古柳、胡枝子、沙棘、紫穗槐、蒙古栎、槭树、刺槐、旱柳、短序松
华北地区	旱柳、刺槐、紫穗槐、杞柳、麻栎、胡枝子、沙棘、山杏、山桃、黄栌、柠条、毛条、柽柳、黄柳、花椒
西北地区	柠条、沙棘、山杏、刺槐、柽柳、胡枝子、花椒、梭梭、沙枣、向梭梭、紫穗槐、旱柳、辽东栎、沙拐枣
华中地区	麻栎、栓皮栎、刺槐、马桑、胡枝子、苦木楮、晚松
华东地区	胡枝子、旱柳、刺槐、桤木、紫穗槐、麻栎
华南地区	麻栎、栓皮栎、木荷、刺槐、隆缘桉、桤木、赤桉、黎蒴栲、胡枝子、山苍子、黑荆树、雷林1号、马占相思
西南地区	蓝桉、直干桉、滇青冈、沙刺、小桐子、木豆、赤桉、木荷、马桑、麻栎、栓皮栎、桤木、紫穗槐

(3) 薪炭林规划 应综合考虑当地的能源供需关系、人口的增长、宜林面积、自然及社会经济的发展状况等因素，正确处理好薪炭林与用材林、防扩林、经济林之间的关系，因地制宜，综合利用，从各种需要和经济效益出发制定科学、合理的薪炭林发展规划。

中国薪炭林营造多以乡村集体或农户家庭为单位进行。薪炭林规划的制定有两种方法：一种是以村组为单位制定薪炭林规划，汇总后成为县级的薪炭林规划；另一种是在调查研究的基础上制定全县的薪炭林规划，然后分解落实到村、组和山头地块，按计划实施。

(4) 薪炭林营造技术 薪炭林的营造技术因时、因地、因树种而不同，但均需经过采种、育苗、造林地准备、栽植、管理、保护等环节。中国在薪炭林生产中已形成了一整套先进的营林生产技术，其技术要点是：(a)选好树种，参见3.3.1.(2)；(b)制定发展薪炭林的规划，参见3.3.1.(3)；(c)搞好造林地的施工设计，主要内容包括林种、树种、整地、造林方法、种植密度、苗木供给、抚育管理、机械工具、施工顺序、施工时间、病虫害防治、林间道路、防火线等；(d)造林整地是造林的基础，土壤条件对造林质量和经济效益将产生重大影响，要求整地后的土壤活土层达到35cm以上，能蓄水保墒；(e)使用良种，培育壮苗，分段造林，有的树种可进行直播造林，如栎类、山杏、山桃、柠条、胡枝子等；(f)合理密植，确保高产，一般每亩($666.7m^2$)植树300～500株，但应因树而异；(g)抚育管护，保障成林，既要采取除草松土的方法来防止灌木杂草与幼树争水争肥，也要建立护林制度，封山管护，防止人畜危害；(h)实行短轮伐期平茬采薪，短轮伐期平茬、采薪是现代薪炭林营林的标志，能取得很好的经济效益，一般在造林后3～5年开始采薪，之后3～4年为一个轮伐周期，采薪应在树木落叶后翌年树木发芽前的休眠期为宜；(i)林地生产力主要靠自身的枯枝落叶来维持，因此要保证林地落叶，防止林地水土流失，增加土壤有机质；(j)严禁人畜进入林地危害新株。

中国发展薪炭林主要有3条途径，人工营造薪炭林是其主要途径，其次是靠封山育林和改造残次林。

(5) 薪炭林的经营方式[9] 中国薪炭林的经营主要有5种方式。(a)短轮伐期平茬采薪，是一种最基本的，主要的经营方式，其特点是造林后3～5年就开始采薪利用，有计划地轮伐，一般3～4年为一个轮伐周期。(b)材薪兼用林，以生产薪林为主，兼生产少量用材，因为许多优良的薪炭林树种，同时也是用材树种，如杨树、马尾松、麻栎、栓皮栎、隆重缘桉等。也可采用薪炭林和用材林同时种植的方法，薪柴树实行短轮期平茬采薪，用材树仅作抚育性修枝取薪。(c)林草兼用林，是一种在畜牧业较发达的地区经营薪炭林的方式，其特点是造林早期生物量大，可增加饲草，提高薪炭林的经济效益。(d)林果兼用林，许多薪炭林树种可以同时生产出果、核、种子、叶、

树皮等有经济价值的食物或加工原料，如沙棘、山杏、山苍子、桉树、黑荆树等，在生产薪柴的同时，可以获得更多的经济效益，树林老化后，可砍收薪柴，萌生更新，再结果实，周而复始，良性循环。(e)头木作业林，是保留树干，取其萌生枝条为薪柴的经营方式，在距地面 2.5m 高左右处，砍去树冠，使其萌发新枝，每 4～5 年砍伐一次，砍口处经多次砍伐成瘤状，形似人头，故称头木作业，主要树种有柳树、铁刀木、桉树、榆树、刺槐、国槐等。

(6) 薪炭林的燃烧技术　薪柴的热值一般为 16744kJ/kg，低于煤炭，高于农作物秸秆。中国农村传统燃烧薪柴的炉灶的热效率仅为 8%～15%。印度、尼泊尔、斯里兰卡等国家也普遍使用类似炉灶。20 世纪 80 年代以来，在中国农村推广的省柴灶，热效率已提高到 30%。薪柴在炉灶内直接燃烧获取热能是发展中国家农村最基本的、最简便易行的方法（参见 4.1.）。

3.3.2. 能源植物

通过光合作用把二氧化碳和水直接转化成不含氧的碳氢化合物的一类植物。这类植物的分泌物或提取物的化学成分与石油成分相似，经过加工即可作燃料使用。又称石油植物。

(1) 种类　到目前为止，已发现的能源植物已达数千种，其中木本植物最多。能源植物分为 4 类。(a)草本植物，如飞扬草、花烛台草等；(b)灌木，如三角大戟、绿玉树等；(c)乔木，如桉树，油楠树等；(d)藤本植物，如树脂海桐等。

(2) 主要树种　作为能源植物的主要树种如下：

a. 霍霍巴　它是黄扬科希蒙得木属的一种野生灌木，原产于美国、以色列等地的热带沙漠地区，其种子含有一种主要成分为 C_{40} 和 C_{42} 的液态蜡。中国的海南岛、四川等地区正在试种这一能源植物。

b. 苏木科油楠属　它生长在亚洲热带地区，中国的海南岛有油楠树。油楠树干木质不含油，油是贮存于树干某些内隙之中，钻孔后可自行流出，并可直接用于柴油机。

c. 大戟科的绿玉树，续随子、三角大戟等乔木　它们含有牛奶状液体，主要成分为甾醇，可合成为一种原油，产于美国、日本等地。

3.3.3. 林业废弃物

包括采伐剩余物、造林剩余物和加工剩余物，3 种剩余物占采伐总量的 38%～40%。其中枝梢占 15%，树皮 10%，伐桩 10%，造材剩余物 3%～5%，加工剩余物 1%～3%。

根据 1989～1993 年全国森林资源的清查结果，中国的森林面积为 20.06 亿亩（666.7m²），森林覆盖率为 13.92%，木材蓄积量为 $117.85\times10^8m^3$，每年的采伐是约 $6000\times10^4m^3$，林业废弃物达 $2400m^3$，按密度 0.46g/cm³ 计算，折合总重约为 1100×10^4t，其热量相当于 8.80Mt 标准煤。因此，林业废弃物是一种非常丰富的生物质能资源。

中国的林业废弃物主要分布在林区，绝大部分剩余物被弃之在山上，目前只有约 10%的剩余物被利用。

3.4. 农业生物质能资源的生产与再生产

3.4.1. 秸　秆

农作物脱粒后的茎叶总称。秸秆主要包括：(a)禾本科作物秸秆，如玉米、稻谷、小麦、大麦、高粱等作物的秸秆；(b)豆科作物秸秆，如大豆、豌豆、蚕豆等作物的秸秆；(c)其他秸秆，如马铃薯蔓、红薯蔓、棉花秆等；(d)牧草秸秆，如苜蓿秸秆、沙打旺秸秆等。

(1) 资源总量与分布　秸秆产量一般用农作物的草谷比和年产量来估算，即：

秸秆年产量＝谷物年产量×草谷比

主要农作物的草谷比如表 5 所示。1991 年全世界的秸秆产量约 2500Mt，中国的秸秆产量约 600Mt。

表 5　主要农作物的草谷比[10]

作物名称	麦类	稻谷	玉米	大豆	薯类	杂粮	油料	蔗叶	棉花
草谷比	1	1	2	1.5	1	1	2	0.1	3

中国秸秆资源的总储量巨大，但人均秸秆资源量却很少。而且秸秆资源的分布也不平衡，一半以上的秸秆资源集中在四川、河南、山东、安徽、河北、江苏、湖南、浙江、湖北等主产粮区，西北地区的秸秆总量最少。

中国的秸秆资源以稻草、玉米秸和麦秸为主，分别占秸秆资源总量的 31.8%、34.2%和 16.4%。中国主要粮食和秸秆产量如表 6 所示。

(2) 能源价值　秸秆的热值为 14000～16750kJ/kg，接近于中质煤的热值，按平均热值 15700kJ/kg 计算，中国的总秸秆量相当于 291Mt 标准煤。但是，秸秆作为燃料使用，其体积能量密度低，燃料的热效率很低。中国几种主要秸秆的热值如表 7 所示。

(3) 秸秆的利用　秸秆是发展中国家农村生活和生产用能的主要来源之一。中国每年有约 270Mt 的秸秆作为燃料被直接烧掉，占农村居民总能耗的 40.7%（1989 年），随着社会的发展，这一比例在逐年下降，预计到 2000 年将下降到 15.6%。

秸秆可通过制取沼气、碳化及热解方式转化为高品位的能源，以提高综合利用效率。

秸秆除作燃料外，还广泛地被用作饲料、肥料和建筑材料等。

表6 中国主要作物和秸秆产量（1991年）

作物名称	产量，10^4t	秸秆量，10^4t	秸秆比例，%
小麦	9663.6	9663.6	16.4
稻谷	18735	18735	31.8
玉米	10082.8	20165.6	34.2
薯类	2719.9	2719.9	4.6
高粱	493.2	493.2	0.8
大豆	988.7	1483.1	2.5
棉花	567.5	1702.5	2.9
油料	1638	3276	5.6
甘蔗	6789.8	678.9	1.2
合计	51678.5	58917.8	100

注：此表由《1992年中国农业统计年鉴》数据计算整理所得。

表7 几种主要秸秆的热值

秸秆名称	热值，kJ/kg
稻谷秸秆	13979
麦秸秆	15373
玉米秸秆	15549
棉花秸秆	16001
大豆秸秆	16156

3.4.2. 畜禽粪便

畜禽排泄物的总称。它是其他生物质，主要是粮食、农作物秸秆和牧草等有机物的转化形态。

（1）资源特性 畜禽粪便主要是指猪、牛、羊、鸡等畜禽排出的粪便、尿及其与垫草的混合物。畜禽粪便的排泄量与其体重有关，常用的估算数值如表8所示。1990年全世界的畜禽粪便量约6050Mt，中国约为1340Mt。

表8 畜禽粪便的日排量

畜禽种类	粪便日排量，kg/（头·d）
牛	54
猪	21
羊	3.5
鸡	0.1

在20世纪50年代以前，世界各国的畜禽粪便都是以传统的固态粪方式进行收集、贮存，并作为肥料施列地里，是农业生产的主要肥源，养殖规模较小，一般可以就地消纳。20世纪60年代以后，西方发达国家由于一方面建立了许多大型集约化畜禽养殖场，畜禽粪便相对地集中于一处，周围土地难以自行消纳；另一方面，化肥的大量使用，使畜禽粪便作为肥料使用的用量大幅度下降，这两方面的原因使畜禽粪便成了污染之源。畜产公害已成为迫切需要解决的难题。自20世纪80年代以来，中国的集约化畜牧业已获得迅猛发展，在大中城市的近郊建立了许多大中型集约化养殖场，大量的畜禽粪便需要处理。

（2）畜禽粪便的能源价值 除在少数缺少燃料的牧区将牲畜粪便晒干后作为燃料使用外，畜禽粪便一般不作燃料直接使用。把畜禽粪便转化为能源的主要途径是制作沼气，即利用甲烷菌在适宜的温度、酸碱度和厌氧条件下，将畜禽粪便中的有机物分解，产生可燃烧的沼气。按目前的工艺和设备水平，每t畜禽粪便干物质能生产的沼气量如表9所示。

表9 畜禽粪便的沼气产量

畜禽种类	沼气产量，m^3/t干物质
牛	394
猪	477
鸡	386

（3）畜禽粪便的收集 将畜禽粪便从排粪处移向收集点的过程。在小规模畜禽养殖场，粪便的收集主要靠人工，并不困难，收集的粪便多为固态（含水率小于80%），随着生产经营规模的不断扩大，养殖密度增加，人工清粪已很困难，取而代之的是自动化清粪装置，大量的冲洗水使清粪效率大为提高，但粪便含水率高达85%～98%，给后续的粪便处理带来了极大的困难，不能及时收集处理，环境污染加剧。

畜禽粪便的收集系统主要由缝隙地板、粪沟、刮粪设备、水冲设备、输送设备和贮存罐或贮存池等部分组成。它们可及时地将粪便从畜禽舍内清出，以待进一步处理。

游牧放养的牛、羊等牲畜的粪便一般不收集。在缺少燃料的牧区，用人工收集方法，将其晒干后作燃料。

（4）畜禽粪便的利用 绝大多数的畜禽粪便是作为肥料使用，作为能源资源的畜禽粪便很少。畜牧业的发展和能源的紧缺，把畜禽粪便作为能源使用是大有前途的。到1994年底，中国农村已有用畜禽粪便为原料的户用沼气池543万个，为中国农村提供沼气约$13\times10^8m^3/a$。

3.4.3. 其他农业废弃物

主要指农产品在初级加工过程中产生的剩余物，包括稻壳、玉米芯、花生壳、甘蔗渣、棉籽壳等，这些农业废弃物，由于产地相对集中，在加工过程中排出的量很大，易于收集处理，而且大多作为燃料直接燃烧使用，是中国农村常用的生活能源。

(1) 稻壳　稻谷加工的主要剩余物之一，约占稻谷重量的 20%。1991 年，中国稻谷产量为 192Mt，居粮食作物的首位，加工后产生的稻谷壳达 38.4Mt，稻壳的热值为 12560～14650kJ/kg。

稻谷加工是常年进行的，稻谷生产具有周年性，但带壳稻谷比大米更易保存，稻谷加工的季节性不是很强，因此稻壳资源的周期性不强，稻壳主要集中在粮食加工厂，便于就地收集利用。

稻壳作燃料是一种最常用的方法，稻壳的燃料性质如表 10 所示。稻壳的堆积密度仅有 90～100kg/m³，质轻，体积大，占地面积大，不耐烧，搬运存放困难，在中国南方的稻产区，随着农村生活质量的不断提高，稻壳已弃之不用，堆积成山，造成了环境恶化。

表 10　稻壳的燃料性质

性　质	数　值
热值，kJ/kg	12560～14650
灰分，%	16
碳，%	4
二氧化硅，%	15
挥发性物质，%	65

中国自 20 世纪 20 年代就开始利用稻壳生产稻壳煤气，并用稻壳煤气进行发电，到 1995 年，中国已建成了 300 座发电量为 160kW 的小型稻壳发电站和 2 座发电量为 1500kW 的大型稻壳发电厂。

(2) 甘蔗渣　蔗糖加工业的主要废弃物之一。甘蔗渣与蔗糖的比例为 1∶1。甘蔗渣作为燃料的热值仅为 8039kJ/kg，相当于标准煤的 30%。1991 年中国的甘蔗产量为 67.9Mt，残留的甘蔗渣为 33.95Mt，折合标准煤约 10.18Mt。

中国甘蔗的主产区是广东、广西、台湾、福建、云南、四川等地。甘蔗是四碳植物，光合作用很强，比稻、麦等三碳作物高出 1 倍以上，是利用太阳能最好的作物之一。甘蔗为一年生作物，收获期较为集中，而且不宜贮藏，需要立刻制糖，因此，甘蔗渣的生产具有较强的周期性和季节性。

目前，中国的甘蔗渣除少量用作造纸，制造纤维板、木糖、糠醛外，绝大多数用作制糖厂锅炉燃料直接燃烧掉，燃烧效率为 20%～35%。甘蔗渣的主要成分如表 11 所示。

(3) 玉米芯　玉米穗剥去玉米粒的穗轴。玉米芯重量约占玉米穗重量的 75%～85%。平均热值为 14400kJ/kg。在中国的粮食生产中，玉米产量居第二位，1991 年总产量达 10082.8×10^4t，玉米芯总量为 25.20Mt，折合标准煤 11.0Mt，其资源量很大。

中国的玉米主产区是辽宁、吉林、黑龙江、河北、山东、四川等地。玉米是四碳植物，光合作用很强，光合效率可达 3.2%。在生产过程中，除生产出大量的玉米秸秆外，还有大量的玉米芯。玉米作物是周年生作物，具有较强的周期性和季节性，玉米芯的资源也相应地呈现出周期性和季节性，易于收集利用。

表 11　甘蔗渣的主要成分

成　分	数值，%
半纤维素	24～28
纤维素	48～55
木质素	17～20
灰分	2.0～4.0

目前，中国的玉米芯主要用作燃料被直接燃烧掉，玉米芯的燃料特性如表 12 所示。

表 12　玉米芯的燃料性质

组分分析		元素分析	
组分	重量，%	组分	重量，%
水分	15	碳	48.4
挥发物	76.6	氢	5.6
固体碳	7.0	氮	0.3
灰分	1.4	氧	44.3

(4) 花生壳　花生初加工的残余物，不同花生的出仁率不同，其花生壳的含量也不一样，一般地，花生壳占花生总重量的 35%，花生壳的热值为 19200kJ/kg。花生是中国的主要油料作物之一，占油料总产量的 40%左右。1991 年，中国的花生总产量为 6.3Mt，花生壳为 2.2Mt，折合标准煤 1.57Mt。

中国花生的主产区是山东、四川、广东、广西、江苏、河北、辽宁、台湾等省区。大量的花生壳除少部分作为粘接剂原料外，大部分作为燃料被直接燃烧掉，花生壳的主要成分如表 13 所示。

表 13　花生壳的主要成分，%

组　成	数　值
蛋白质	4.9～7.2
脂肪	1.2～2.8
碳水化合物	10.6～22
还原糖	0.3～1.8
双糖	1.7～2.5
戊糖	16.1～17.8
半纤维素	10.1
粗纤维	65.7～79.2
灰分	1.9～4.6

(5) 棉籽壳 呈浅棕色，坚硬、强木质化。棉籽壳占棉籽重量的38%。1991年，中国的棉籽壳产量约为2.0Mt，主要分布在主产棉区的山东、河北、河南、湖北、新疆等5省区。

棉籽壳的主要成分如表14所示，绝大多数棉籽壳被直接作为燃料燃烧，其热值为19500kJ/kg。

表14 棉籽壳的主要成分，%

蛋白质	油脂	戊聚糖	木质素	α-纤维素	灰分
2.5～3	0.5～1	19～35	12～25	40～50	2.5～3

3.4.4. 燃用植物油[11,12]

从植物中提取作为燃料使用的油脂。从柴油机问世起，植物油就开始作为柴油机燃料使用。20世纪50年代以前，中国农村曾大量使用植物油作照明用燃料。从20世纪初开始，由于大量使用成本低廉的石油燃料，使燃用植物油的实用价值降低。20世纪70年代的石油危机，使得许多国家又重新开始研究把植物油作为石油燃料的代用燃料的问题。联邦德国、法国等国家在试种燃用油料作物，探讨其取代石油燃料的可行性。英国、美国等国家一直在研究利用基因工程手段来改变燃用植物油的化学结构和成分，谋求从根本上改善燃用植物油的燃烧特性的可行途径。巴西1980年就开始执行以植物油为燃料的国家计划，并计划用植物油替代16%～20%的柴油，1991年奥地利兴建了年产10kt的生物柴油工厂。中国也在开展有关植物油燃料特性的试验研究。但总体上讲，成本过高是当前制约植物油燃料替代石油燃料的关键因素，燃用植物油尚未大量生产和使用。尽管如此，由于燃用植物油是一种具有热值高、资源丰富和可再生的生物质能资源，用燃用植物油取代日益枯竭的石油燃料，仍具有广阔的发展前景。

(1) 资源量 燃用植物油的资源丰富，大多数食用植物油经过加工处理后都可作为燃用植物油。植物油来自具有可再生性的油料作物，因此，植物油是一种取之不尽的可再生生物质能资源。

中国的含油植物多达800余种，主要品种有：油菜、花生、大豆、棉籽、芝麻、向日葵、椰子、棕榈、油柚、乌桕、蓖麻、米糠等，其中油菜和花生的产量最大，1991年的总产量分别为7436kt和6303kt，分别占当年油料总产量的44.2%和37.4%。中国油料作物品种的分布很广，可在中国大部分地区种植生产。几种主要油料的含油量如表15所示，其中含油量最高的是椰子，比较低的是米糠，但稻谷产量居中国粮食生产的第一位，因而米糠油的产量很大。

(2) 燃料特性 植物油是一种复杂的有机化合物，由1mol甘油和3mol脂肪酸化合而成，其反应式为：

$$\begin{array}{l}CH_2—OH\\ |\\ CH—OH\\ |\\ CH_2—OH\end{array} + 3RCOOH \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2OCOR_1\\ |\\ CHOCOR_2\\ |\\ CH_2OCOR_3\end{array} + 3H_2O$$

植物油的化学性质对其燃料特性有很大的影响，表16给出了几种主要植物油的化学性质。

植物油作为燃料使用时，一般具有如下特性：(a)植物油的热值比柴油低，约为柴油热值的87%～89%；(b)植物油的十六烷值在35～40之间，而柴油的十六烷值为40～60；(c)植物油的粘度比柴油的粘度一般高10～20倍，最高可达100多倍；(d)植物油的闪点为234～293℃，而柴油的闪点只有60℃左右；(e)植物油馏出80%的温度超过350℃，而零号轻质柴油馏出90%的温度才350℃；(f)植物油的凝固点温度和浊点温度一般比柴油的凝固点和浊点温度高；(g)植物油料含有磷油，易在油箱及油管中形成积垢；(h)植物油含有不利于过滤的植物蜡和对零件有腐蚀作用的游离脂肪酸；(i)植物油有形成胶质而发生变质的倾向。几种主要植物油的燃料性质如表17所示。

表15 几种主要植物油料的含油量

油料种类	平均含油量，%	油料种类	平均含油量，%
椰子仁	65	棉籽仁	50
茶籽	63	向日葵仁	45
油桐仁	60	蓖麻籽	44
油橄榄	55	油菜籽	42
可可	53	亚麻籽	34
玉米胚	52	大麻籽	33
芝麻	50	大豆	22
花生仁	50	乌桕果	21
棕榈仁	50	米糠	18

(3) 燃用植物油的生产和使用 燃用植物油的生产与植物油作物的生产密切相关，一般具有周年性和季节性。由于植物油作物的种植分布广泛，不受地区限制，作为一般使用的植物油燃料，其加工生产技术简单，易为农民掌握，可自产自用，不需长途运输。将植物油直接作为柴油机用油时，会产生很多问题，必须根据植物油的特性，改善其燃烧性能，对柴油机也应作适当的调整和改装，需要解决的主要问题如下。

a. 降低植物油的粘度。植物油的粘度过高，会引起雾化不好、燃烧不完全、易积炭、功率降低等问题。降低植物油粘度的方法包括与柴油混合使用，用排气管或冷却水管加热，进行脂化或乳化处理等。

b. 对柴油机燃烧室结构、燃油供给系统等部件作适当调整，防止积炭和对润滑油的稀释与污染。

表 16　几种主要植物油的化学性质[11]

类　别	脂肪酸成分，%											酸值②	磷 10^{-4}③	过氧化物值④
	14∶0	16∶0	18∶0	20∶0	22∶0	24∶0	18∶1	18①∶1	22∶1	18∶2	18∶3			
蓖麻油	0	1.18	3.10	0	0	0	4.85	89.6	0	1.27	0	0.21	3.00	9.6
玉米油	0	11.67	1.85	0.24	0	0	25.16	0	0	60.60	0.48	0.11	0.70	18.4
棉籽油	0	28.33	0.89	0	0	0	13.27	0	0	57.51	0	0.07	8.0	64.8
海甘蓝油	0	2.07	0.70	2.09	0.80	1.12	18.86	0	58.51	9.0	6.85	0.36	12.0	26.5
亚麻油	0	4.92	2.41	0	0	0	19.7	0	0	18.03	54.04	0.20	6.0	33.7
花生油	0	11.38	2.39	1.32	2.52	1.23	48.28	0	0	31.95	0.93	0.20	9.0	82.7
菜籽油	0	3.49	0.85	0	0	0	64.4	0	0	22.3	8.23	1.14	18.0	30.2
红花籽油	0	8.60	1.93	0	0	0	11.58	0	0	77.89	0	0.7	20.2	56.4
高油酸红花籽油	0.34	5.46	1.75	0.23	0	0	79.36	0	0	12.86	0	0.26	0.42	13.6
芝麻油	0	13.10	3.92	0	0	0	52.84	0	0	30.14	0	4.96	10.0	22.4
大豆油	0	11.75	3.15	0	0	0	23.26	0	0	55.53	6.31	0.20	32.0	44.5
向日葵油	0	6.08	3.20	0	0	0	16.93	0	0	73.73	0	0.15	15.0	10.7

① 蓖麻醇酸。

② 酸值是中和 1g 油的脂肪酸的酸性成分所需 KOH 的量，以 mg 计。

③ 磷脂（树胶）的含量与磷值成正比变化。

④ 过氧化物值是每 1000g 油中过氧化物 mmol 值，过氧化物在试验条件下使碘化钾氧化。

表 17　几种植物油的燃料特性

植物油类	粘度① mm^2/s	十六烷值②	热值 kJ/kg	浊点 ℃	凝固点 ℃	闪点 ℃	密度 kg/L	水合沉淀物，%（体积）	炭渣，%（重量）	粉渣，%（重量）	硫，%（重量）	铜蚀，h	
玉米油	34.9	37.6	39500	−1.1	−40.0	277	0.9095	微量	0.24	0.01	0.01	1a	9.3
棉籽油	33.5	41.8	39468	1.7	−15.0	234	0.9148	0.04	0.24	0.01	0.01	1a	7.3
海甘蓝油	53.6	44.6	40482	10.0	−12.2	274	0.9044	0.2	0.23	0.05	0.01	1a	9.0
亚麻油	27.2	34.6	39307	17	−15.0	241	0.9236	微量	0.22	<0.01	0.01	1a	2.9
花生油	39.6	41.8	39782	12.8	−6.7	271	0.9020	微量	0.24	0.005	0.01	1a	6.4
菜籽油	37.0	37.6	39709	−3.9	−31.7	246	0.9115	微量	0.30	0.054	0.01	1a	10.0
红花籽油	31.3	41.3	39519	18.3	−6.7	260	0.9144	微量	0.25	0.006	0.01	1a	3.1
高油酸红花籽油	41.2	49.1	39516	−12.2	−20.6	273	0.9210	微量	0.24	0.0001	0.02	1a	9.8
芝麻油	36.5	40.2	39349	−3.9	−9.4	260	0.9133	微量	0.25	<0.01	0.01	1a	8.7
大豆油	32.6	37.9	39623	−3.9	−12.2	254	0.9138	微量	0.27	<0.01	0.01	1a	7.4
向日葵油	33.9	37.1	39575	−7.2	−15.0	274	0.9161	微量	0.23	<0.01	0.01	1a	5.4
2 号柴油	2.7	47	45345	−15.0	−33.0	52	0.84	<0.05	<0.35	<0.01	<0.01	>3,	<150

① 38℃时的测定值。

② 根据 ASTM D 613 测定。燃烧延迟时间用肉眼观察。

c. 防止植物油氧化变质，延长存贮期。

d. 提高对冬季的适应性，使其在低温条件下也能使用。

3.4.5.　水生植物[13]

在水体中生长发育的植物，包括挺水植物、漂浮植物、浮叶植物、沉水植物和浮游植物等 5 大类。

（1）资源量　海洋面积为 $3.01\times10^8km^2$，占地球表面积的 71%，是绿色植物生长的广阔天地，根据估算，海藻的有机碳生产能力达 $375t/(km^2\cdot a)$，全球可达 $13.5\times10^{10}t/a$，是陆生植物的 7 倍多。中国有长达 18400km 的海岸线，海域面积达 22 亿亩（1 亩＝$666.7m^2$，下同），远远超过了全国可耕地面积的总和。中国海藻资源十分丰富，在海底形成了茂密的海底森林，巨大的海洋生产力尚有待开发。

湖泊淡水水面也非常大。中国的湖泊面积共有 1 亿亩，1500 亩以上的天然湖泊共有 2800 多个，适用于种植的水面达 5800 多万亩，此外还有水库、稻田等水面可以利用。

（2）海藻　海洋中生长着大量的藻类植物，它们可

通过光合作用，将太阳能转化为化学能而贮存起来，光合作用转换率可达到2%。中国有经济藻类512种，其中红藻226种，绿藻103种，褐藻115种，蓝藻60种，其他8种，但仅有40余种被开发利用。

20世纪70年代，美国就开始研究将海藻作为生物质能资源来利用的课题，1979年建立了第一座“海洋农场”，通过养殖海藻生产生物物质，并将其转化为能源，有一种巨藻（大囊昆布属 *Macrocystis pyrifera*）生长非常迅速，一天可生长50～60cm，全长可达60m，每hm^2年产达35～50t，这种巨藻既可直接燃烧，也可采用厌氧发酵工艺来生产沼气，是一种有广泛开发前景的藻类[14]。

（3）水葫芦 又名水风信子。中国长江以南各省区养殖较为普遍，在华北、东北及西北地区也能养殖。

水葫芦具有很强的无性繁殖能力，新株在7～8d后即可再生出新株，其产量极高，远远超过四碳植物甘蔗，有“水生植物之王”的美称，根据测定，水葫芦/(hm^2·d)能生长11t/(hm^2·d)之多[干物质560kg/(hm^2·d)]，而甘蔗仅为111kg干物质/(hm^2·d)。在中国南方的平均亩（666.7m^2）产为7.5t，北方平均亩（666.7m^2）产为4.5t，在生长旺季，每周可采收一次，每次采收量为总量的1/4左右。

水葫芦作为一种绿色能源，正受到人们的关注。据研究，1kg水葫芦能生产37.4L沼气，1hm^2水面能生产干物质1800kg/d，其热量相当于450L石油，40m^2的水面每天生产的生物质可转换为1m^3的沼气。

（4）芦苇 又名苇子，适应性很强，自然分布广，一年种多年收，产量很高，亩产可达500～1000kg，有“第二森林”之称，芦苇收获具有季节性。

中国的芦苇除少量作造纸原料外，绝大多数作为燃料直接燃烧掉，是一种具有开发前景和生物质能资源。

3.5. 工业有机废水[15]

在工业生产过程中排放的含有有机物的废弃液体。它主要来源于以农副产品为原料的各种加工厂，如酒精厂、啤酒厂、酿造厂、食品厂、淀粉厂、皮革厂、肉联厂、制糖厂、造纸厂及其他化工厂等。工业有机废水中包含的有机物，既是一种污染物质，也是一种可以通过厌氧发酵过程制取沼气，获取能源的生物质能资源。

3.5.1. 资源量

1992年，中国工业废水排放量达24000Mt，绝大多数是工业有机废水，其中造纸废水达3000Mt，酒精废水12Mt，啤酒废水10Mt，味精工业废水5Mt，淀粉工业废水16Mt。从工业有机废水中排出的有机物重量约6.5Mt，可产沼气$65\times10^8m^3$，相当于标准煤5200kt，可发电$80\times10^8kW\cdot h$，其资源量是非常大的。随着工业生产的发展，工业有机废水的排放量呈逐年上升趋势。

总体上，工业有机废水是长年排放，几乎没有季节性的一种生物质能资源，分布很广，各行各业都有大量的工业有机废水排出，并且相对集中，易于收集处理。

3.5.2. 特 性

工业有机废水的种类很多，成分复杂多样。根据工业

表18 几种主要工业有机废水的特性

废水种类	废水性质	COD mg/L	BOD_5 mg/L	SS mg/L	pH	料温，℃	产气潜力
甘干酒精糟液	液态	35000～58000	19000～35000	15000～25000	3～5	90～100	25m^3/m^3
糖蜜酒精糟液	液态	42000～95000	20000～50000	20000	3.8～4.2	90～100	25m^3/m^3
玉米酒精糟液	液态	52000～60000	50000	33300	3～5	90～100	25m^3/m^3
固体酒精							
高粱为主	1∶5稀释	58700	1160	7800	3.8	常温	0.614m^3/kg VS
大米为主	1∶3稀释	40000	25000	10420	3.5	常温	0.614m^3/kg VS
以高粱为主	蒸馏水	16400～41690	7480～31090	5150～11100	3.5～3.9	常温	0.614m^3/kg VS
啤酒废水(平均)	液态	6070	1000～1500	1900～2000	6.5		
高浓度啤酒废水	液态	9960～43360	7430～33350		3.5～6		15m^3/m^3
柠檬酸废水	液态	21000～31000	1700				0.45m^3/kg COD
豆制品废水	液态	19700～21000	12650	1670	4.5		0.47m^3/kg COD
溶剂废水	液态	20000～22000	13000～19000		3～5		0.35m^3/kg COD
皮革废水	液态	3000～4000	2330		7.5		0.42m^3/kg COD
屠宰废水	液态	1730～2000	800～1390		6.4～6.8		0.30m^3/kg COD
淀粉废水	液态	20000～25000	4200		4.6～5.3		4.5m^3/m^3
造纸黑液	液态	60000～80000	3500		14		20～30m^3/m^3
剑麻废水	液态	27000	13500		4.0		16m^3/m^3

注：SS——悬浮固体物；VS——挥发性固体物。

有机废水中有机物含量，把含有机物化学需氧量(COD)大于 5000mg/L 的有机废水称自为高浓度有机废水，如以薯干、蜜糖、玉米等为原料的酒精废水、啤酒废水、味精废水、制糖废水、豆制品加工废水等。把含有机物 COD 小于 5000mg/L 的有机废水称为低浓度有机废水，如肉联厂废水、制革废水、印染废水、造纸废水等。

工业有机废水的理化特性与废水来源、种类、加工工艺及处置方法等因素有关。几种主要工业有机废水的特性如表 18 所示。其中糖蜜酒精精液的 COD 浓度可达 95000mg/L，而屠宰废水的 COD 浓度只有 1730～2000mg/L。由于工业有机废水的成分不同，经过厌氧发酵后取得的沼气量也有所不同，糖蜜酒精糟液的产气量可达 $25m^3/m^3$，而淀粉废水则只有 $4.5m^3/m^3$。

3.5.3. 利用现状

目前，中国的工业有机废水绝大多数没有经过处理就排放掉，不仅造成了严重的环境污染，而且浪费了大量的生物质能资源，只有少量的工业有机废水经过厌氧发酵制取沼气。

在欧洲，工业有机废水的处理方法是以好氧处理为主，厌氧发酵方法除生活污水处理外应用较少。限制厌氧发酵技术推广应用的主要原因是工程投资较大，回收期长。

3.6. 城市废弃物

3.6.1. 人粪便

食物被人类消化吸收后的排泄物。

(1) 资源特性　一个人平均排出的粪便约为 0.5kg/d。中国现有人口约 12.2 亿，年排粪量约为 2.23Mt，其资源量非常大，没有周期性和季节性，是可收集利用的生物质能资源。

在中国农村，人粪便大多与畜禽粪便混合在一起，作肥料使用，较为分散，没有集中处理。在人口集中的城市，随着住房条件的改善，人粪便大多随冲洗水进入化粪池，经过发酵后从城市下水道排出，很少加以利用，只有在公共厕所中的人粪便，才相对集中，可以收集利用。

(2) 人粪便的利用　人粪便是一种周年产出的生物质资源，在 20 世纪 60 年代以前，人粪便通过收集方法使之成为农作物肥料资源。目前的使用量已大为减少，尤其是城市粪便，已成为一大环境污染源。要把人粪便转化为能源的最好途径是采用厌氧发酵工艺生产沼气。在中国的部分大中城市，正在试验建立有附加沼气设施的厕所，在利用其能源资源的同时，解决城市粪便的环境污染问题。

3.6.2. 城市生活垃圾

城市生活废弃的所有物品的总称

(1) 资源特性　城市生活垃圾的数量与人口数量、生活消费水平等因素有密切关系。1994 年，中国的城镇人口约 2.7 亿，按人均生活垃圾 150kg/a 计算，共有城市生活垃圾 4.05Mt/a。美国一年的城市生活垃圾量达 200Mt，人均约 700kg/a。大量城市生活垃圾的处理已成为一个紧迫的现实问题。

城市生活垃圾是一个时时刻刻都在产生的资源，具有可再生性，在数量上呈逐年上升趋势，年增长率达 3%～10%，资源量非常丰富。

垃圾的主要成分(按重量计)是：废纸 30%～40%，黑色和有色金属 3%～5%，废弃食物 25%～40%，燃料 1%～2%，纺织品 4%～6%，玻璃 4%以及其他废弃物。将垃圾作为燃料使用时，其平均热值为 8374kJ/kg，每 4t 垃圾相当于 1t 标准煤。

(2) 作能源使用　处理城市生活垃圾的方式之一就是焚烧，利用其能量发电、取暖或供生产需要。1992 年，全世界已有 500 多座垃圾能源工厂，主要分布在欧美、日本等发达国家，在印度等发展中国家的大城市也建立了示范工厂。焚烧垃圾不仅获得了能量，把残渣中的可分解物质降低到最低水平，而且使垃圾体积减小了约 85%。但是，在焚烧过程中，垃圾中的聚氯乙烯等有机聚合物将释放出有害气体，造成新的污染。

把垃圾变成燃料是利用垃圾能量的另一种方法，但必须将垃圾中的可燃成分分离出来，经过粉碎等加工后制成颗粒状燃料或块状燃料，其热值相当于标准煤的 50%，它可以克服垃圾直接燃烧时热值低和成分不均匀等问题。

对城市生活垃圾进行热解处理，可制取以含氢和一氧化碳等气体为主的可燃气体，这种可燃气体可作为能源使用，其中 10%～15%用于热解过程自身，其余 85%～90%可作它用，这种方法比直接焚烧法更有发展前景，已在美国、日本、丹麦等国家使用。

4. 生物质能转换技术

生物质是地球上贮存太阳能的仓库。国际社会为了科学、高效、低污染地利用生物质能，都在高新技术领域里研究开发多种转换技术，通过生物质能高效燃烧、气化、液化和热电转换，取得高品位的热能和电能。

4.1. 生物质燃烧技术

通过燃烧使生物质燃料与空气中的氧充分发生反应，将燃料中的化学能有效地转化为热能。

4.1.1. 燃烧过程

生物质燃料在有空气条件下，加热到一定温度时发生火焰或炽红是化学能转化为热能的过程。燃烧过程分为预热、水分蒸发、析出挥发分和焦炭燃烧 4 个阶段。生

物质被预热到140℃时水分开始蒸发形成水蒸汽，当加热到270℃时，开始热分解，产生挥发物，并与空气形成混合气体，遇明火即发生火焰形成燃烧。燃烧是由热分解速度与混合气体扩散速度的相对关系决定的。遇明火开始燃烧的温度叫着火点。因点火方式以及燃料种类的不同，燃料的着火点也不同，见表19。

表19 不同树种木材的着火点及自燃温度[16]

树种	引火点℃	着火点(有明火)，℃	氧气中自燃，℃	空气中自燃，℃	320℃下着火时间，s
云杉	260	300	260	430	140
杨树	250	290	240	450	138
樱	250	250	250	490	144
松	250	260	260	490	187
栃	250	270	270	470	151
榆	240	280	280	440	164
桦	240	260	260	500	179
青冈	260	290	290	540	272
柿	240	250	250	420	197(350℃以下)

生物质燃烧是一系列氧化-还原-氧化过程。挥发物形成火焰燃烧，产生CO_2、H_2O；残余的炭进行表面燃烧，产生CO_2，两者都是氧化发热反应，一部分CO_2被灼热的炭还原为CO的过程是吸热反应，主要反应式如下[16]：

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 408.84kJ$$

$$C + 1/2O_2 \longrightarrow CO + 123.224kJ$$

$$CO + 1/2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 285.624kJ$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO - 162.414kJ$$

除此之外，生物质热分解过程中还产生甲烷、乙酸、甲醛等20种以上的化合物。这些化合物的燃烧反应与前5种主要反应不同。例如，甲烷的燃烧反应式是：

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 803kJ$$

4.1.2. 燃烧设备

通过燃烧，将生物质的化学能有效地转化为热能，或转化为其他原料的设备。

(1) 省柴炉灶[17~19] 以薪柴、秸秆和畜粪等有机物质为燃料、改变传统结构和燃烧方式、热效率较高的农村户用炉灶。整体制作的柴炉体积较小，便于商品化，主要应用于乡镇居民。由砖、瓦、灰、石等材料砌筑的柴灶体积较大，不能移动，是当今发展中国家农村主要的炊事炉灶。

人类使用柴炉柴灶已有几千年历史，大体上经历了原始炉灶、旧式炉灶、改良炉灶和省柴炉灶4个阶段。原始炉灶是用几块石头支撑锅或罐，下面烧柴。旧式炉灶是用砖、土坯或石块砌成边框，把锅或罐架在上面，在边框一侧开洞口加柴，热效率只有8%～10%。改良炉灶的特点是在旧式炉灶的基础上增设炉箅并加砌烟筒，改善了燃烧条件，使热效率提高到12%～15%，卫生状况也有较大改善。印度、尼泊尔、斯里兰卡等国家已普遍应用。省柴炉灶是对改良炉灶进一步改进，使其结构更合理，燃料燃烧更加完全，热效率一般高达30%以上。80年代中国开始加强研究省柴灶，使热效率提高到40%，并大力推广。

中国农村户用省柴炉灶按其使用燃料的种类可分为燃用薪柴为主的硬柴炉灶、燃用秸秆为主的软柴炉灶、兼烧薪柴和秸秆的两用炉灶以及燃用牲畜粪便的炉灶。省柴炉灶的结构与改良炉灶相比较，缩小了炉膛容积和炉门尺寸，并且在炉膛周围添加珍珠岩、糠灰、炉渣等保温材料，以利于炉膛维持高的工作温度。此外还降低炉箅和锅底间的距离，使火焰的高温区域能直接作用于锅底，并多在炉膛的上部增设拦火圈和回烟道，用以限制火焰和热烟气进入烟筒的流速，延长其对锅壁面的作用时间，加大换热量。图2为中国典型省柴炉灶结构示意图。在余热利用方面除增设副锅、汤罐外，预热水箱、开水器的应用也取得一定成效。图3为中国式装有开水器的省柴炉灶结构示意图。由于工厂生产的组装式炉灶的出现，使省柴炉灶的生产进入了工厂化、商品化的新阶段。图4为中国的兼烧薪柴和秸秆的NG-Ⅰ型组装式省柴灶结构示意图。

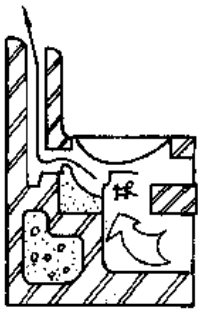


图2 高效炉灶结构示意

(2) 炉排燃烧装置[16,20] 炉排可分为水平炉排、阶梯炉排、移动炉排、往复式炉排、摇摆炉排、翻转往复式炉排、回堆式往复炉排和辊式炉排。

燃料在炉排上一边燃烧一边不断地被翻动，并向出渣口移动，改善了燃料与空气的接触条件，同时保证炉排下空气均匀稳定地穿过燃料层进入燃烧室，多用于热值低、含水率高的城市垃圾。炉排燃烧装置的燃烧室有方形和拱形，有1个或多个燃烧室（一般不超过3个），多个

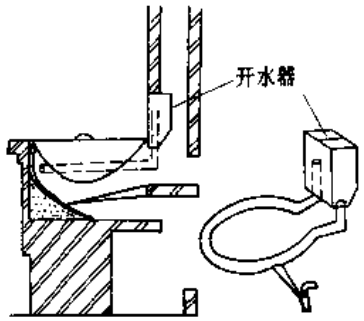


图 3　装有开水器的高效炉灶结构示意

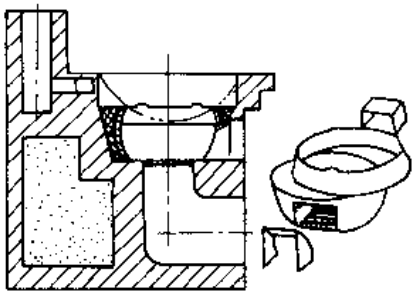


图 4　NG-Ⅰ型组装式高效炉灶结构示意

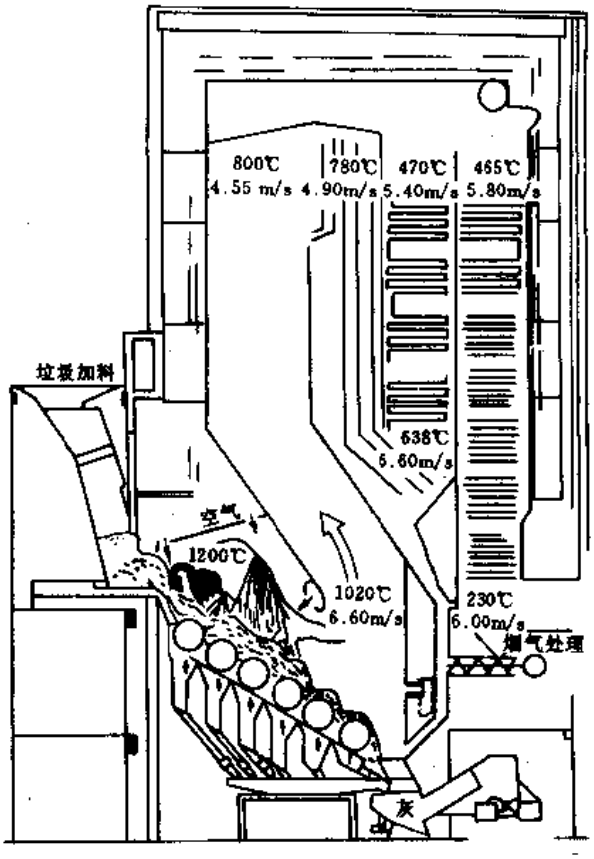


图 5　炉排燃烧炉炉膛结构剖面图

燃烧室可以使燃料得到更完全的燃烧。燃烧室的温度一般保持在 900～1000℃。图 5 为炉排式焚烧炉炉膛结构剖面图。

(3) 悬浮燃烧装置[16]　燃料在燃烧室内呈悬浮状态燃烧，为了使燃料在短时间内燃烧完全，燃料应破碎成小块，燃烧室结构应保证燃料有足够的滞留时间。二次通风呈旋风状进入炉内，与燃料充分混合，并保持必要的燃烧空间。

(4) 喷嘴燃烧装置　主要用于粒度在 2mm 以下、含水率低的木粉，木粉被喷嘴喷出后，呈悬浮状态，在旋转运动中燃烧。

(5) 气力喷播与翻转(或固定)炉排组合燃烧装置　木屑或甘蔗渣等物料通过炉前风压为 3.9～5.9kPa，风量为 10%～18%燃烧风量的气力喷播装置，均匀、连续地喷入炉内，大部分燃料呈悬浮燃烧，少量粗粒则通过高温烟气干燥后在炉排上燃烧。燃烧中心和火焰行程可通过耐热铸铁调节板调节。上下燃烧互相配合起到强化燃烧的目的。该燃烧装置具有悬浮和层状燃烧双重特点。目前国内用甘蔗渣作锅炉燃料的中小型糖厂大部分采用此类燃烧形式（见图 6）。

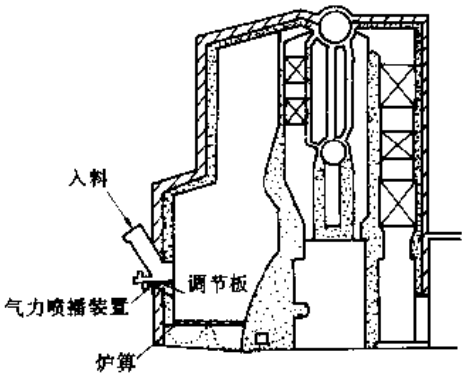


图 6　气力喷播与翻转（或固定）炉排组合燃烧装置

(6) 半气化燃烧装置　它以木柴、果壳及稻麦草压块等生物质为燃料，燃料的气化与燃烧在同一装置中完成。第一燃烧室是简单的下吸式气化燃烧室，燃料由第一燃烧室的顶部加入，加料口有水封槽，防止空气进入燃烧室。燃料在第一燃烧室经过干燥、干馏、氧化、还原等过程形成可燃气和焦炭。在第一燃烧室的底部引入空气与可燃气和焦炭燃烧；在负压作用下，第二燃烧室将第一燃烧室的火焰、燃气及二次空气吸入，并沿着其壁面进一步旋转强化燃烧，同时使大部分尘埃从烟气中分离。通过夹层输入干净空气，使其温度控制在需要值，输出应用。输出温度为 60～800℃，烟气（标准状态下）含尘浓度小于 200mg/m^3，热效率大于 85%。

(7) 滚筒炉　也称转窑式废弃物焚烧炉，它的主燃烧室是一个转窑即滚筒，垃圾由给料装置直接进入滚筒内，与筒内热气流接触并点燃，由于滚筒的旋转，垃圾在炉内被充分翻动这就为炉内的热量传递和垃圾内水分的蒸发创造了有利的条件，这样垃圾也就能被更彻底地焚烧了。倾斜的滚筒使垃圾在重力的作用下边焚烧边向出

口移动，最终以熔渣形式排出而完成处理过程，垃圾在滚筒内的停留时间可由滚筒的转速来决定。适合于焚烧含水率高的垃圾。

(8) 流化床式焚烧炉 流化床式焚烧炉的炉体为一圆柱体，其内径上大下小，炉膛内有一定数量的砂粒作为传热介质，焚烧空气由炉膛底部进入。焚烧时炉内的砂粒处于沸腾状态造成极其强烈的传热、传质环境，被焚烧的废弃物进入炉膛后与炽热的砂粒接触，迅速干化，并在不断的运动中被焚化成为灰渣。灰渣由于比重较小而被气流带出，经过冷却后在旋风分离器中与气流分离后被排出。流化床焚烧炉由于炉内湍流程度高，故也适合于焚烧含水率高的泥浆状废物，但其启动时一般需添加燃料。流化床焚烧炉的结构示意见图7。

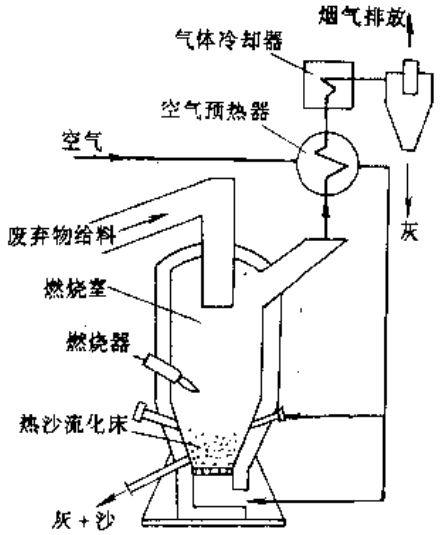


图7 流化床废弃物焚烧炉

(9) 多膛炉 焚烧炉上部是多膛式的废弃物干燥层，被焚烧的废物先进入上部的干燥层，在干燥层中它们一面被主轴带动的耙推动逐渐往下一层层运动，一面与来自炉膛的高温排气相接触而被干燥，直至落入燃烧室内（见图8）。多膛炉的燃烧室是一个以砂粒为介质的沸腾床焚烧炉，其焚烧过程同流化床焚烧炉相似，只是其气流速度较慢，灰渣不被气流带出，而是逐渐沉积于沸腾床的底部，并从那里的灰沙出口排出。这种焚烧炉也需要由附加的底部燃烧器来启动。由于这种特殊设计，使得它特别适合于焚烧污泥类废弃物。

4.1.3. 燃烧热能与产物的利用

中国在1981～1985年期间，共推广省柴炉灶4000万户，取得了明显的经济和社会效益。突出表现在减小了开支和节省了劳动力；节约了柴草，促进了牧副业发展；减轻了对植被和森林的破坏，初步促进了生态的良性循环；提供了部分生物有机质还田，提高了地力；改善了卫

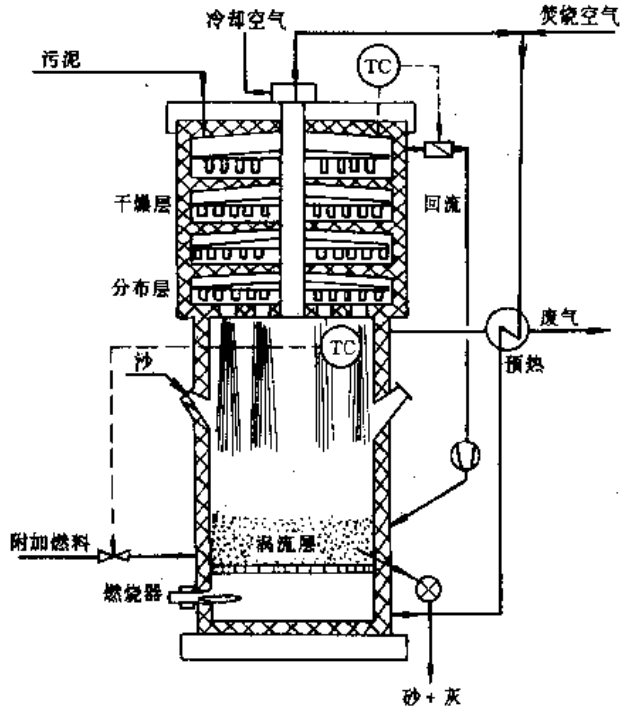


图8 多膛沸腾焚烧炉

生条件，减少了疾病等。1985年以来继续推广省柴炉灶，至1994年使用省柴炉灶的农户已占全国总农户的80%以上。

当前，中国农村推广的省柴炉灶仍以凭经验手工垒砌为主，建造效率低，使用寿命短，不利于大面积快速推广。组装式省柴炉灶改变了传统的砌筑炉灶工艺，不仅建造炉灶速度快，而且性能稳定、可靠、坚固耐用。随着新材料的不断开发、制造工艺的不断改进和运输条件的逐渐改善，省柴炉灶的推广应用将进一步扩大。大力研究和推广省柴炉灶是一项投资少、见效快的节能措施。

1990年，中国开始推广半气化燃烧装置取得了较好的经济效益和社会效益。由于该装置能使木柴、果壳及稻麦草压块等生物质燃料充分燃烧，输出烟气含尘浓度低，可将烟气直接用于干燥加工物料。它已广泛地应用于粮食、茶叶、木材和药渣等物料的干燥加工。配上换热器，可以输出60～400℃洁净热空气，用于要求洁净度高的物料干燥加工；配上水管换热器，可输出热水用于采暖。

农业废弃物有着巨大的能源潜力，甘蔗渣很早就是制糖用的燃料，而现在又用来发电。巴西圣得罗州有300MW的蔗渣发电厂。毛里求斯蔗渣发电供应全国用电的16%，哥斯达黎加和留尼汪均采用蔗渣发电，补充旱季水电之不足。夏威夷采用高压锅炉，每t蔗渣可发电130MW·h，15家糖厂为当地提供了10%的电力，而且糖厂可增收5%～10%。一种新设计的透平机可使1t蔗渣发电460MW·h，也就是说4～5t蔗渣可相当于1t优

质煤[20]。

美国加利福尼亚州圣地亚哥建起了一座世界上最大的牛粪发电站，烧牛粪 40t/h，装机容量 16MW。牛粪含水率波动于 10%～70%，因此以烟道废气为热源，先将牛粪用多层干燥器干燥，干燥后的牛粪进入沸腾燃烧床，燃烧烟气经换热产生 6.68MPa、400℃的高压蒸汽 68t/h，用透平发电机发电。牛粪含挥发分 36%，固定碳 7.7%，灰分 20%，热值 14～15MJ/kg，燃烧时掺石灰可以脱硫脱臭；灰渣可做肥料或污水吸附剂。根据报道英国建立一座 10MW 的鸡粪发电站，可焚烧鸡场废弃物 20t/h。

英国开发了一种海藻发电装置。海藻在阳光作用下可迅速繁殖生长，海藻经干燥、制粉，成为 50μm 以下的微粒，在 0.3MPa 压力下与油、气混合燃烧，用于发电。试验装置功率 25kW，正在研制 600kW 的试验装置。

生物质燃料燃烧除利用释放出的热能外，其燃烧的剩余物有的还可加以利用，牛粪燃烧后其灰渣用作肥料或污水处理吸附剂。稻壳内含粗纤维 30%～45%，木质素 21%～26.5%，蛋白质 2.5%～3%，多缩戊糖 10%～22%，无定型二氧化硅 20%。稻壳在 500～600℃时可烧成高活性稻壳灰。按稻壳灰：石灰＝80～85：15～20 的比例于 600℃反应生成硅酸钙水合物是一种强酸性水泥，与常用的普通硅酸盐水泥相比，具有更为紧密、坚固、耐酸等特点。强度比水泥低，但完全适用于农村建房，兴建小型水利工程和普通厂房[22]。

垃圾中的有机成分除用于制作有机复合肥以外，可燃烧作热源，常用于供热和发电。全世界已有垃圾供热和发电的工厂 500 余座，主要分布于欧美和日本等发达地区。美国每人每年抛弃垃圾 1200kg，一半是可燃物和纸，1/4 用于焚烧。英国每人每年抛弃垃圾 300kg，回收资源并剔除不可燃物后，若用于燃烧发电，可供应全国用电的 5%。日本有垃圾焚烧炉 1900 座，1975 年开始用垃圾供热，并逐步发展发电，早期的 102 座发电站总能力 320MW，相当于一座中型火电厂。

垃圾能源已为各国所注意，随着生产与生活状况的变化与发展，中国的垃圾结构也在发生迅速的变化，可燃物愈来愈多，因此也必须研究城市垃圾的变化趋势和利用途径。

4.2. 生物质气化

生物质气化技术是生物质原料在缺氧条件下，热解产生以一氧化碳为主要成分的可燃气体的转化工艺。这种气体燃料输送方便，燃烧充分，控制灵活，能扩大生物质燃料的应用范围。

20 世纪 20 年代末，德国首先利用煤和木炭气化，继而采用木柴气化。第二次世界大战中，制取煤气代替石油驱动车辆。战后由于大量开采石油使气化技术停滞不前。直到 1973 年石油危机，发达国家为寻求代用能源，再次研究生物质气化技术，并较多地考虑利用气化技术转化农林业加工后的废弃物，如锯木屑、稻壳、玉米芯等以及城镇垃圾的可燃部分，从而扩大能源来源。提高能源品位。同时能减轻废弃物对环境的污染。美国利用农业废弃物和城镇垃圾做原料，气化后用于烘干作业和发电。瑞典、比利时、澳大利亚等一些生产木材较多的国家，利用加工木材后的废弃物进行气化以驱动车辆或用于发电。中国在抗日战争时期，由于燃料短缺，曾利用木柴和木炭气化作车辆燃料。80 年代初，中国为充分利用农业废弃物，改善农村环境，解决农村生产、生活用能问题，研制了新一代的气化装置，用于乡镇木器厂的木材烘干、农村居民炊事的集中供气，目前正在研制家用生物质气化装置。

4.2.1. 热解气化热力学过程

热解气化热力学过程是生物质在有氧或无氧的条件下受热分解，将化学能的载体由固态转化为气态的过程。

在有氧气化中，部分生物质与氧发生氧化反应为气化提供反应热，反应式参见 4.1. 生物质燃烧技术一节。由于参与反应的氧气量低于理论需氧量，故反应生成的燃气中以一氧化碳、二氧化碳、甲烷为主。

如果有水蒸汽参加，则还将发生如下反应[16]：

$$C + H_2O \longrightarrow CO - 118.82kJ$$

$$C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2 - 75.24kJ$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \mp 43.58kJ$$

在热能作用下，还将发生生物质裂解、脱氢、缩合、氢化等反应，反应生成的产物有 CO、CO_2、H_2、C_mH_n、焦油及水蒸汽。

在无氧的条件下，生物质受热分解发生裂解、缩合、脱氢、氢化等反应，使生物质中的分子破裂而产生气体、液体（焦油）及焦炭。

4.2.2. 气化工艺和设备

根据气化原理的不同，气化工艺分为空气气化、氧气气化、熔盐气化、加氢气化、热分解、慢速热分解气化、快速热分解气化、蒸汽热分解。

(1) 固定床气化炉[23]　以空气为气化介质的生物质气化。一般在常压下进行，是技术比较成熟的一种工艺。由于空气中氮气的存在，使产生可燃气体的热值较低，标准状态下一般为 5439～7322kJ/m³，气化树叶、粪便的燃气热值仅为 4184kJ/m³。根据流入空气和流出可燃气的方向，有上吸式、下吸式和平吸式 3 种结构形式，这 3 种炉型中燃料都是缓慢移动的。

a. 上吸式气化炉　生物质燃料由炉顶部装入炉内，

使之停留在炉箅上，由炉箅下引入空气，点火燃烧。气化后得到的燃气由上部引出，灰渣从炉箅缝隙中落下，然后从炉渣门清出。

在空气充足的条件下，炉箅附近的燃料完全燃烧生成二氧化碳，并释放出热量，燃烧温度可达到1200～1500℃，此阶段为氧化阶段。产生的热气流向上运动，二氧化碳与上层燃料接触，吸入热量还原成一氧化碳，这为还原阶段。当放热率大于吸热率时，气化过程能正常稳定地运行。热气体继续向上运行。在热气流和还原区传导上来的热量作用下，生物质燃料中的挥发分被分离出来进入燃气中，而生物质逐渐变成焦炭，温度在300～700℃之间，这就是干馏阶段。最上层的物料在低于300℃的热气流的作用下，水分被蒸发，这就是干燥阶段。一氧化碳、挥发分、水蒸汽和空气中的氮气一齐由上部流出，其温度为100～200℃，标准状态下热值约为4163.7kJ/m³。为提高单位体积可燃气的热值，可在进入的空气中加一定量的水蒸汽，使其与灼热的燃料接触，可产生一部分热值较高的氢气，此时标准状态下可燃气的热值可达到5104.7kJ/m³。

上吸式气化炉是历史上最早使用的炉型，结构简单，启动容易，烟气流程长，烟气出口温度较低，烟气中含有较多未经分解的焦油及烟垢等物，清洁度较差。该炉型适用于气化水分含量较高（30%～50%），而含焦油少的生物质。生物质块度宜控制在100mm×100mm×100mm以下，否则上部容易架空。

b. 下吸式气化炉　生物质燃料由顶部装入炉内，靠重力逐渐下降，空气从炉中间部位进入，还原区在氧化区的下部，气化生成的可燃气向下通过还原区流出。

燃料中的焦油在通过高温氧化区时分解，燃料中的水分亦可参加反应形成氢气。可随时打开炉盖添加燃料，空气便于调节，燃烧稳定，可燃气中焦油含量少，燃料的适应性强，是采用较多的一种炉型。但灰分高于上吸式气化炉，流出燃气的温度较高。表20为7种生物质采用下吸式气化时所得可燃气成分。

表20　7种生物质燃料采用下吸式气化炉气化运行数据

燃　料	燃气组分，%						
	H_2	CO_2	O_2	CH_4	CO	C_mH_n	N_2
玉米芯	12.21	8.54	0.2	1.75	21.76	0.34	55.4
果壳	13.01	7.9	2.2	3.75	22.4	0.2	50.59
机刨木花	13.76	10.6	0.4	4.04	23.4	1.0	46.9
木炭	12.38	9.6	0.4	2.86	21.1	0.3	53.36
木材	14	10	0.1	3.0	18		52
干燥畜粪	13.2	12.8	0.4	1.8	16.1	0.21	55.5
麦秆	14.8	13.3	0.2	3.2	15.4	0.1	53

c. 平吸式气化炉　生物质燃料由顶部装入炉内，进入的空气和流出的燃气在同一水平位置上。由于空气高速吸入，燃烧快，炉温高，可燃气温度高，较难燃烧的生物质也能使用，燃烧温度高于熔点时易产生结渣。还原区容积小，还原成一氧化碳的量也随之减少。适用于气化焦油含量少，灰分小于5%的焦炭、木炭等燃料。

（2）流化床气化炉[20]　以空气为气化剂，炉内放置一定量的惰性载热体（如砂粒、陶瓷等），在气流的作用下使载热体呈流化状态，粉碎成细小颗粒的生物质燃料由螺旋加料机连续加入流化床层表面的下部，部分生物质与空气中的氧气发生氧化反应放出反应热，用以加热载热体和生物质燃料，使生物质气化。可燃气所带出的未燃尽的炭和灰分，在旋风分离器中与可燃气分离并被返回至流化床，可燃气由此引出供应用，返回的炭粒参与气化反应。灰在高温下由于碰撞而粘结，使体积增大降落在炉栅上并被不断地清除，炉型结构见图9。因为投加的燃料仅占流化床颗粒总量的很少一部分，而且燃料颗粒细小，反应接触面大，因此燃料在炉内与高温载热体迅速混合，并被迅速地加热至炉床温度，使生物质燃料迅速气化。上吸式、下吸式、流化床3种炉型的气化强度比约为1∶2.5∶9。流化床层温度高且均匀，故燃气中焦油含量少。该工艺对燃料的细度要求较高，而且需要一定的控制系统，已用于气化木屑、稻壳、甘蔗渣、豆壳及城市垃圾等生物质原料。根据流化状态的不同，流化床又分为普通流化床和循环流化床。表21为木屑在循环流化床中不同气化温度下气体产物的组成。

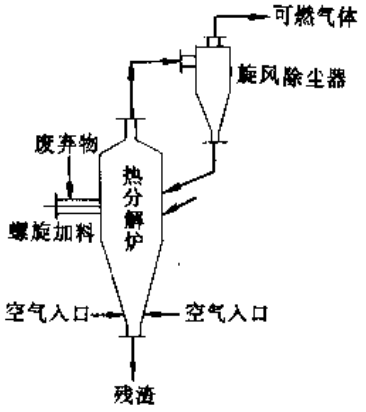


图9　流化床式气化炉

（3）回转式气化炉[20]　炉子的主体是一个倾斜的回转圆筒，生物质燃料由高端进入炉体，在重力及回转圆筒的作用下逐渐运动到低端，最后变成灰渣排出炉体，炉型结构见图10。在运动中燃料要依次通过干燥区、干馏区、还原区和氧化区，空气由氧化区进入炉体，可燃气体从高端上部引出，其气化原理同上吸式气化炉。该炉型能处理成分复杂的城市垃圾，且原料不需要粉碎得很细，含水率

表 21　循环流化床运行数据

工作温度，℃	燃气组分，%							低热值（标准状态），kJ/m³
	CO_2	CO	CH_4	C_mH_n	H_2	O_2	N_2	
685	18.9	14.4	8.35	2.1	5.34	0.9	50.02	7058.8
748	16.1	17.8	8.35	1.2	5.79	1.1	50.22	6972.7
919	15.8	16.1	7.32	1.2	13.24	1.1	44.80	7190.4
974	15.6	16.7	6.90	1.0	16.32	0.7	43.25	7264.1
1042	13.1	17.6	5.34	1.3	16.57	0.6	45.42	6938.4

表 22　氧气气化运行数据[24,25]

气化设备	工作压力 10^5Pa	工作温度，℃	燃气组分，%				
			CO	CO_2	H_2	CH_4	N_2
上吸式气化炉	1		44	13	31	5	1
下吸式气化炉	1	500	51	26	0	24	0
下吸式气化炉	1	700	1.0	23	32	45	0
下吸式加水蒸汽	1	930	30	16	52	2	0
流化床气化炉	15	800	35.5	30.3	18.7	10	1.8
流化床加水蒸汽	1	950	24.7	17.1	26	0.6	0.3

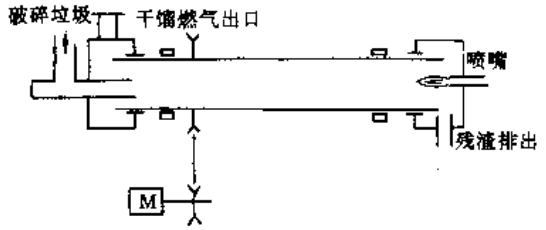


图 10　回转式气化炉

也不要求很低，并且可以通过控制圆筒转速，方便地调节燃料在炉内的停留时间。目前以城市垃圾为原料的气化装置最大处理量为 35t/d。

（4）氧气气化炉　以氧气为气化剂的生物质气化，产生的可燃气中不含氮气，标准状态下具有中等发热量 10878～18200kJ/m³。使用的气化设备主要有上吸式气化炉、下吸式气化炉及流化床式气化炉。以木柴为原料，采取不同气化设备的运行数据见表 22。

（5）熔盐气化炉[26]　将粉碎的生物质燃料与不充足的氧气或空气一起连续不断地引进约 1000℃含碳酸钠的熔化物内。添加燃料的方式迫使气化过程中产生的任何气体均穿过熔化物，任何酸性气体都被碱性的碳酸钠中和并吸收，形成的灰分也留在熔化物中，焦炭在熔盐中完全消耗掉，焦油在高温下也被分解，产生的可燃气体溢出熔盐表面并引出。同时，连续不断地从熔盐炉中引出的一股碳酸钠，在一台含水再生系统内急冷和处理，该系统可清除留在熔化物内的灰分和无机燃烧产物，并使再生的碳酸钠返回熔盐炉中。灰分必须清除，以保持熔化物的流动性，使灰分浓度小于 20%（重量）。无机燃烧产物也必须清除到一定的程度，以防熔化物完全转化为盐，而最后失去排除酸性污染物的能力。装置结构见图 11。该工艺使熔盐、气化剂及燃料紧密接触，可使燃料立刻完全分解，不会从含硫或氯的废料中散发出氯化氢和硫化氢；同时不会产生焦油，燃烧产物无菌，无气味。4 种原料的气化产物的气体组成见表 23。

（6）加氢气化炉[26]　炉型结构见图 12，固体废料磨碎后通过制动漏斗进入加压漏斗，再从加压漏斗进入甲烷生产反应器。在这里遇到逆流的热的含氢合成气流，在热能作用下，生物质受热分解产生焦炭、焦油和燃气，富含氢的热气流与部分炭在 600～1000℃范围内反应生成甲烷等气体，并与热分解产生的燃气一起引出。在该反应区内固体颗粒可能自由下落，也可能像移动床在反应器内向下移动。固体颗粒离开甲烷生产反应器后，通过一个解吸区向下落，蒸汽从这里带走极轻的炭至气化器，给与气化器的氧气使炭气化，生成热的富含氢的合成气送往甲烷反应器。在以固体废物为原料的气化试验中，分别对

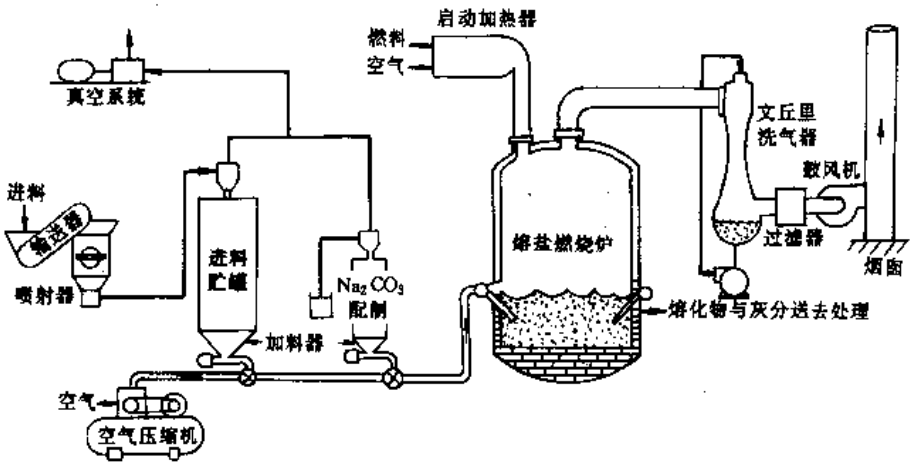


图 11　熔盐式气化炉

表23 熔盐气化炉运行数据

燃料	工作温度,℃	空气供给量①,%	燃气组分,%				
			CO_2	CO	H_2	CH_4	C_2有机物等
橡胶	920	33	4.0	18.4	16	2.4	1.1
木料	950	30	14.5	20.3	21.1	3.0	0.9
硝基丙烷	1000	75	11	8	9	0	0
胶片	985	22	16.0	18.3	14.1	5.2	1.2

① 空气供给量占原料完全氧化所需空气量的百分比。

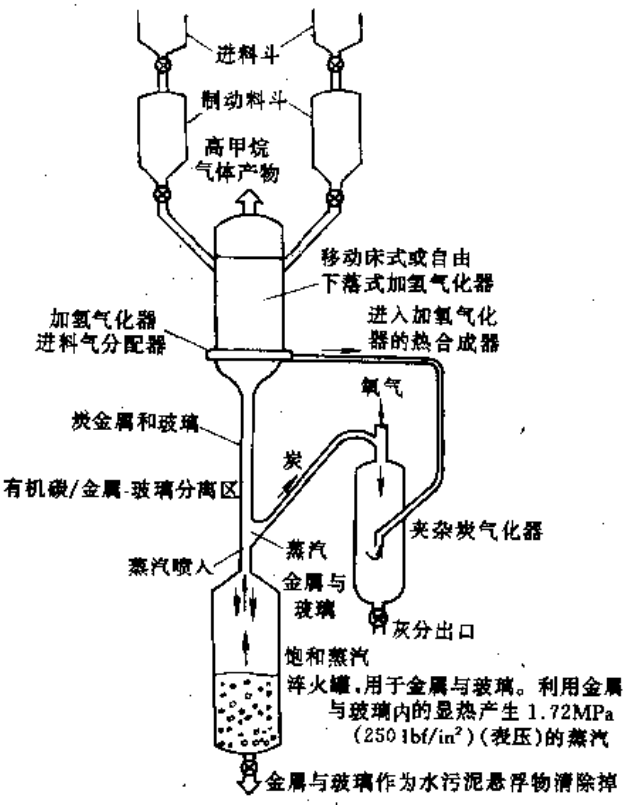


图12 加氢气化炉

移动床和自由下落两种固体流动系统进行试验，其分析结果与运行参数见表24。

由表中可以得出移动床系统中氢转化为甲烷的效率高于自由下落系统。该系统不需要将固体废料预先分离，便可以得到较高的甲烷产率，产生的残渣量小，操作简单，具有可处理多种原料的灵活性。

(7) 热分解炉[25] 热分解系生物质燃料受外部热源加热后，分子破裂而产生气体、液体（焦油）及焦炭的过程。该工艺可以不消耗价格较高的氧气，即可得到中热值的燃气。而且随着反应温度的升高气体产量也增多，加热速度的快慢对热分解的产物也有很大的影响，其结果见表25和表26。

目前，采用的主要炉型是外热式回转气化炉和外热式竖式气化炉（见图13a，b），主要用于处理城市垃圾，最大处理量分别达到120t/d、18t/d。燃料经热分解可得到20%的中等热值的燃气，55%的分解油、水、液态化合物和25%的固体炭。其中液态部分不易被收集、分离。

(8) 慢速热分解气化炉 用空气将热分解后的碳在盛有载热体的沸腾床中燃烧，燃烧后的载热体送入盛有生物质的流化床中，以产生的燃气或蒸汽为气化剂，载热体的热量将生物质热分解，其中生成的液态油和固态炭进一步与CO_2及H_2O反应，生成具有中等热值燃气。该装置又称双塔流化床，炉型结构见图14。在以城市垃圾为原料的处理厂采用该工艺，其处理规模达到450t/d。以木材为原料的双塔流化床试验条件及结果见表27。

采用该工艺可以使原料在短时间内分解，且运转稳定，控制方便，但是燃料粉碎和流化所需动力大，炉型构造复杂。

(9) 快速热分解气化炉[24] 该工艺是在生物质气化领域中出现的新技术，其原理是建立在纤维素在非常快的加热速度下，可以完全生成挥发性物质的试验结果基础上。气化原理见图15。气化过程是分为生物质热分解、

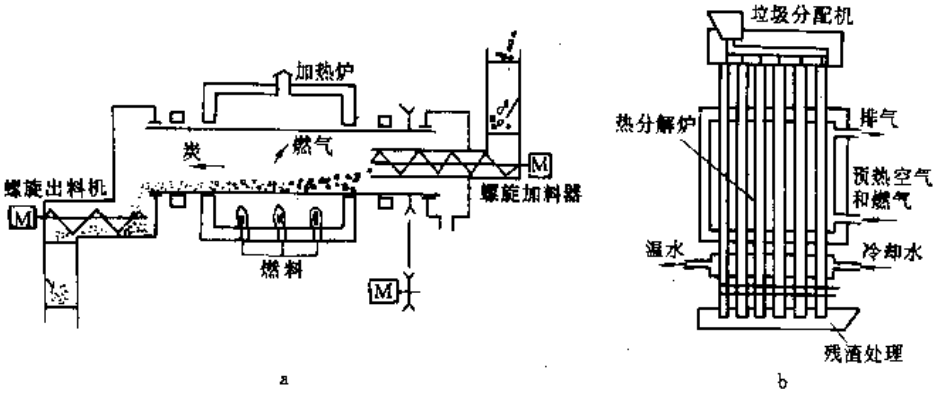


图13 热分解炉的主要炉型

a. 外热回转气化炉；b. 外热竖式气化炉

表 24　加氢气化工艺运行数据

固体流动形式	反应温度 ℃	反应压力 10^5Pa	气体产率 m^3/kJ 干物质	燃气组分，%					
				H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_6	C_6H_6
自由下落	871	17.6	1.2	31.9	10.4	45.9	10.1	1.2	0.5
移动床	871	17.6	1	13.3	17.2	51.9	16.1	1.1	0.4

表 25　温度对热分解产物的影响[24]

温度，℃	产物组成，%			燃气组分，%						燃气热值（标准状态） kJ/m^3
	气态	液态	固态	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	
500	12.3	61.1	24.7	5.56	12.4	33.5	44.8	0.45	3.03	12056.7
650	18.6	59.2	21.8	16.6	15.9	30.5	31.6	2.18	3.06	15069.6
800	23.7	59.7	17.2	28.6	13.7	34.1	20.6	2.34	0.77	13336.6
900	24.4	58.7	17.7	32.5	10.5	35.5	18.5	2.43	1.07	14651.0

表 26　加热速度对热分解产物与成分的影响[25]

原　料	加热速率 kJ/（mm^2·s）	最高温度，℃	高温停留时间，s	产物组成，%			燃气组分，%			
				炭	焦油	燃气	CO	CO_2	H_2O	其他挥发气体
α-纤维素＋炭黑	150	−300	10	33	19	48	3	9	32	3
	1100	>600	4	3	51	46	13	11	16	6
	300000	>600	1/2	21	0	79	17	4	28	30

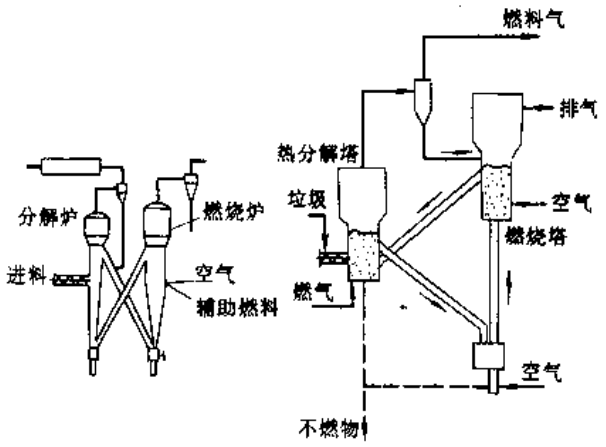


图 14　慢速分解气化炉

表 27　慢速热分解气化运行数据[26]

反应器	反应温度，℃	气化剂	燃气组分，%					
			H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_6	C_6H_6
热分解流化床	750	水蒸汽	22	17	12	40	7	2
炭燃烧沸腾床	900	空　气	低热值燃气					

可燃挥发成分的裂解及炭的气化 3 步进行的。由于碳在生物质中仅占总量的 30%以下，因此分解产物取决于前两步，同时仔细地选择反应条件，如采取较高的加热速率、高温及缩短停留时间等措施就会有利于生成有价值的碳氢化合物。以颗粒为 200μm 的城市垃圾为原料，在 50μs 的时间内经过反应器所得气体成分见表 28。该气体成分十分利于合成汽油或水解成酒精。

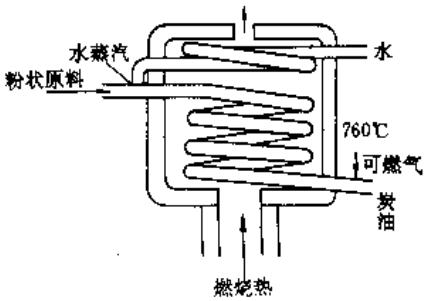


图 15　快速热分解原理

表 28　快速热分解气化运行数据

燃气组成	CO	CH_4	H_2	CO_2	碳二有机物
成分含量，%	36	4	1	16	24

（10）蒸汽气化炉　以蒸汽为气化剂，催化剂与生物质原料混合装入有搅拌的固定床中，使生物质气化的

过程（见图16）。该工艺可将焦油和水溶性有机物的生成量减到最少。研究表明：在较低温度下（如550℃）以镍为催化剂可发生甲烷化反应：

$$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$$

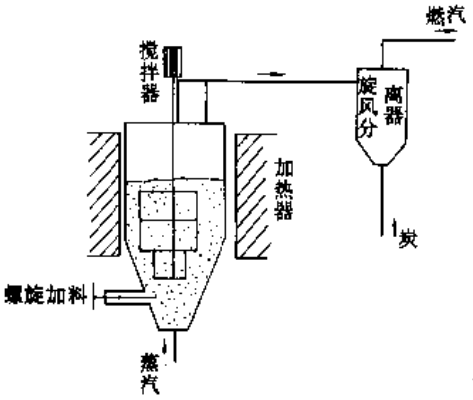


图16 蒸汽热分解气化炉

而在较高温度下（如750℃），该反应则向相反方向进行；在550～850℃时，热分解产生的焦油可全部转变为气体。以镍-钨、钯为催化剂则可将热分解产生的焦油与已生成的氢反应生成小分子的碳氢化合物和燃气。若以硅-铝为催化剂则可使焦油转化为焦炭和燃气。表29是几种生物质原料蒸汽气化的反应条件及产物组成。

现在，除研究该工艺的工作压力与温度对反应的影响外，还对不同的催化剂进行研究，主要的有镍-硅-铝、碳酸钾、镍-铜-钼、Ⅷ-金属氧化物等。该工艺的优点是：生成中热值气体不用氧；焦油形成很少，简化了净化工艺；气体产量和效率高于常规气化。

4.2.3. 可燃气体的利用

由于气化产生的可燃气体的性质不同，因此它们的利用方式也有所不同。空气在标准状态下，气化产生5442～7326kJ/m³的低热值气体，适宜作紧密连续使用的燃料，主要用于锅炉、烘干、发电、驱动车辆、家庭炊事。氧气在标准状态下，气化产生10884～18209kJ/m³的中等热值气体，适宜作区域性工业管道输送燃料或用作合成甲醇的原料，并可进一步转化成汽油或由甲醇制甲醛。热分解产生12558kJ/m³中热值气体（标准状态），热值为24279kJ/m³的焦油及液态有机物（标准状态），热值为20930kJ/kg的固体炭，故该工艺适用于需要气态、液态、固态燃料的场合。慢速热分解气化产生热值为10884kJ/m³的中热值气体（标准状态），其气体产品可作为燃料用管道进行输送，也可用于发电。快速热分解气化产生热值为25116kJ/m³的高热值气体（标准状态），其中含有约25%的烯烃，该气体产物可合成汽油或水解成酒精。蒸汽热分解产生占原料重70%热值为13395.2kJ/m³（标准状态）的中热值气体，该气体可用于合成甲醇。

4.3. 沼气技术

沼气技术是指利用有机物质在厌氧等条件下，经微生物生化反应生产可燃性气体——沼气的工艺与装备。

4.3.1. 沼 气[28]

沼气是多种气体组成的混合物。组成沼气的主要气体有甲烷约占60%，二氧化碳约占35%，还有少量的硫化氢、氢气、一氧化碳和氮气。沼气中各种气体所占比例是不确切的定数，因发酵原料和条件的不同而有所变化。如以人粪、鸡粪、屠宰废水作为发酵原料时，沼气中甲烷含量高，有时可达70%。秸秆作为发酵原料时，甲烷含量低，一般为55%。以鸡粪和糖蜜酒精废水作为发酵原料所产生的沼气，其硫化氢含量较多（超过2500mg/m³）；以猪粪和玉米酒精废水作发酵原料所产生的沼气，其硫化氢含量较低（约1000mg/m³）。

沼气是一种可燃气体。它的主要可燃成分是甲烷。1m³沼气所产生的热值约23020kJ。沼气所含热值大小，随其中甲烷的含量多少而定。沼气的其他理化性质与甲烷密切相关。甲烷是无色、无味、无臭的气体。由于沼气中含有硫化氢，故带有蒜味或臭鸡蛋味。

甲烷对空气的重量比是0.554。甲烷的溶解度很小，

表29 蒸汽气化工艺运行数据[27]

燃 料	催化剂	反应温度，℃	产物组成，%			燃气组成，%				
			气态	液态	固态	H_2	CO_2	CH_4	CO	$C_2+C_3+C_4$
松木片	17% K_2CO_3	745	73.4	26.4	0.2	52.6	24.9	7.8	14.2	0.5
松木片	Ni-Cu-Mo，Al_2O_3基	730	80	20	0.1	56.9	24.2	5.7	13.1	0.1
蔗渣	10% K_2CO_3	760	79.2	20.8	0.05	55.3	24.5	4.0	15.1	—1.1
蔗渣	Ni-Cu-Mo，Al_2O_3基	775	90.8	9.2	0.12	56	10.8	2.9	21	0.4
木屑	Ni，Si-Al	550	68	32	0.1	32.3	33.6	20.7	13.4	

在 20℃，101.3kPa（1atm）时，100 单位体积的水只能溶解 3 单位体积的甲烷。甲烷的分子式 CH_4，分子量 16.04，是很稳定的碳氢化合物。

甲烷完全燃烧时，呈浅蓝色火焰，并放出大量热量，化学反应式为：

$$CH_4+2O_2 \longrightarrow 2H_2O+CO+Q$$

沼气可自然产生，也可人工制取。产生沼气所需的主要条件是：微生物、有机物、一定温度和厌氧环境。凡具备沼气发酵条件的地方，都产生沼气。

自然界的沼泽地、湖泊、水塘、稻田，农家的粪池、阴沟，城镇的污水管、垃圾场，都符合上述条件，可产生沼气。食草动物的瘤胃能产生沼气，如一头成年牛，其瘤胃可产生 200mL 甲烷/d。

在人工建造的沼气发酵装置中（又称为沼气池或厌氧消化器）加入粪尿、杂草、有机废水等发酵原料，再加入富含沼气微生物的接种污泥，满足沼气发酵要求的温度（高于 15℃），就可人工制取沼气。产生沼气的快慢、多少，则与原料种类、接种污泥多少及温度高低等条件有关。人工制取沼气已有 100 多年的历史。19 世纪末期，法国、英国、美国和印度建成了早期的沼气池，主要用于城市污泥、粪便处理。中国也是人工制取沼气较早的国家之一。在 19 世纪末期，广东民间就有了人工制取沼气的简单工艺，因过于简陋，产气量少，未能广泛应用。20 世纪初，台湾省新竹县罗国瑞先生总结前人经验，于 1921 年建成第一口方型水压式沼气池，称“国瑞瓦斯库”。此后罗先生先后在汕头和上海建立“国瑞瓦斯灯公司”、“中华国瑞瓦斯全国总行”，并在江苏、浙江、上海、福建等多处成立分行。1942 年初，中华国瑞瓦斯总行被日本侵略者烧毁，被迫停办，各地分行也相继停业。1968 年四川农村群众又自发兴办沼气，紧接着政府出面领导，中国人工制取沼气事业走上兴旺发达之路。

4.3.2. 生物质厌氧消化过程

生物质经微生物转化为沼气的过程称为厌氧消化，又称沼气发酵。生物质经过厌氧消化产生沼气的过程即沼气发酵过程。

沼气发酵过程是一种微生物学的过程。参与这一过程的不只有一种微生物，而是包括了很多种微生物。这些微生物在分解有机质最终产生沼气的过程中，分别发挥着不同的作用。由于参与沼气发酵过程微生物的种类繁多、功能不同、数量巨大，决定了沼气发酵的复杂性。对于这一复杂过程的研究还远没有完成。根据现有的研究成果，学术界一般把沼气发酵过程分为三个阶段，也有分为四个阶段的。

（1）三阶段论[29]　三阶段论者认为，沼气发酵经过水解和发酵阶段、产氢产乙酸阶段、产甲烷阶段（见图 17）。

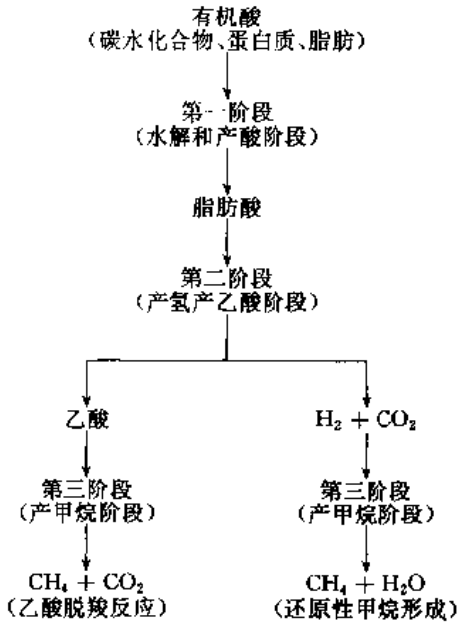


图 17　沼气发酵三个阶段

a. 水解和发酵阶段　在这个阶段中，发酵性细菌群对有机物进行水解和发酵。其过程是它们先利用胞外酶对有机物进行体外酶解，把固体物转化为可溶于水的物质，然后再把可溶于水的物质发酵成不同的产物。即对有机物中的纤维素、淀粉等碳水化合物，先水解成糖类，再将糖类分解成丙酮酸；对有机物中的蛋白质，先水解成氨基酸，再将氨基酸脱氨形成有机酸和氨；对有机物中的酯类，先水解成甘油和脂肪酸，再将有机酸进一步降解为低级有机酸，如丁酸、丙酸等，同时还生成二氧化碳和氢气。

参与水解和发酵阶段的微生物，是发酵性细菌，也称为水解性细菌。发酵性细菌是一个十分复杂的混合细菌群，通常可分为纤维素分解菌、蛋白质分解菌、脂肪分解菌等。在中温沼气发酵中，水解性细菌主要属于专性厌氧菌，包括梭菌属（*Clostridium*）、拟杆菌属（*Bacteroides*）、丁弧菌属（*Butyrivibrio*）、真杆菌属（*Eubacterium*）、双歧杆菌属（*Bifidobacterium*）等。在高温沼气发酵中，水解性细菌有梭菌属和无芽包的革兰氏阴性杆菌。其他也存在一些链球菌和肠道菌等的兼性厌氧细菌。

b. 产氢产乙酸阶段　在这一阶段中，水解和发酵阶段中的产物如丙酸、丁酸等被产氢产乙酸菌进一步分解成乙酸和氢，奇数碳化物在分解过程中还将形成二氧化碳。乙酸、二氧化碳、氢成为产甲烷菌合成甲烷的基质。产氢产乙酸微生物的数量和种类随发酵原料种类和发酵条件的不同而变化。它们主要是厌氧细菌和兼性厌氧菌，如丁酸梭菌和其他梭菌、乳酸杆菌、革兰氏阳性小球菌。已知的产氢产乙酸菌，除一株氧化乙酸成氢和二氧化碳的嗜热菌外，有以下的特征。

(a) 发酵产物主要是乙酸和氢，有时还形成二氧化碳而不形成甲烷。

(b) 单独培养时生长缓慢，只有在利用氢的产甲烷菌或硫酸盐还原菌同时存在时才生长良好。它们的生长需要低氢分压环境。

c. 产甲烷阶段 在这个阶段中，产甲烷细菌利用水解阶段、产氢产乙酸阶段产生的氢、二氧化碳、乙酸、甲酸、甲醇和甲基胺类形成甲烷如下。

$$CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_4 + HCO_3^- - 20.9kJ$$

$$4H_2 + H^+ + HCO_3^- \longrightarrow CH_4 + 3H_2O - 135.6kJ$$

$$4HCOOH + H_2O \longrightarrow CH_4 + 3HCO_3^- + 3H^+ - 130.2kJ$$

$$4CH_3OH \longrightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + H^+ + H_2O - 314.8kJ$$

$$4CH_3NH_3^+ + 3H_2O \longrightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + 4NH_4^+ + H^+ - 225.2kJ$$

$$2(CH_3)_2NH_2^+ + 3H_2O \longrightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + {}^- 2NH_4^+ + H^+ - 219.5kJ$$

$$4(CH_3)_3NH^+ + 9H_2O \longrightarrow 9CH_4 + 3HCO_3^- + 4NH_4^+ + 3H^+ - 669.1kJ$$

在产甲烷菌利用的基质中，二氧化碳、氢和乙酸是主要基质，甲酸、甲醇和甲基氨不是主要基质。所以氧化氢还原二氧化碳形成甲烷和裂解乙酸形成甲烷是沼气发酵中的两种主要产甲烷反应。

参与产甲烷阶段的微生物是产甲烷细菌群。它们是一群非常特殊的微生物，具有独特的细胞壁和酶，是严格厌氧菌，对氧和氧化剂非常敏感。它们的生长速度缓慢，繁殖倍增时间较不产甲烷菌长。

d. 各阶段的相互关系 尽管沼气发酵分为3个阶段，但3个阶段又不能截然分开而相互紧密联系在一起，表现如下。

(a) 不产甲烷菌为产甲烷菌提供生长和代谢所需的基质，产甲烷菌为不产甲烷菌的生化反应解除反馈抑制，以形成产酸和利用酸的动态平衡。

(b) 不产甲烷菌为产甲烷菌创造厌氧条件。通过不产甲烷菌中的好氧菌和兼性厌氧菌的活动，使沼气发酵料液中的氧气不断消耗，逐渐形成产甲烷菌需要的厌氧环境。

(c) 不产甲烷和产甲烷菌共同维持沼气发酵环境中的pH。

(d) 不产甲烷菌为产甲烷菌清除有害物质。工业废水或废弃物作为发酵原料时，其中的酚类、苯甲酸、氰化物、长链脂肪酸和重金属等对产甲烷菌有毒害作用，不产甲烷菌中存在着能够利用和分解上述物质的微生物，因而具有解毒作用。

(e) 不产甲烷菌与产甲烷菌通过种间氢转移维持了它们产氢和利用氢的动态平衡。

不产甲烷和产甲烷菌之间除了上述互相依赖的协同作用外，还存在着互相制约的关系。比如产酸菌所要求的最适温度、pH、氧化还原条件等与产甲烷菌有明显差异。但总的看来，在沼气发酵环境中，沼气发酵微生物的各个类群之间主要还是互相协调的。

(2) 四阶段论 近年来，发现有一类群微生物在沼气发酵过程中，能将糖酵解形成乙酸，还能将氢气和二氧化碳转化为乙酸。这一类群微生物，由于只能产生乙酸，不产生其他酸类，故被称为同型产乙酸菌群。因为同型产乙酸菌在沼气发酵过程中的独特作用，有的学者主张将沼气发酵过程分为四个阶段，即发酵和水解阶段、产氢产乙酸阶段、同型产乙酸阶段、产甲烷阶段（见图18）。

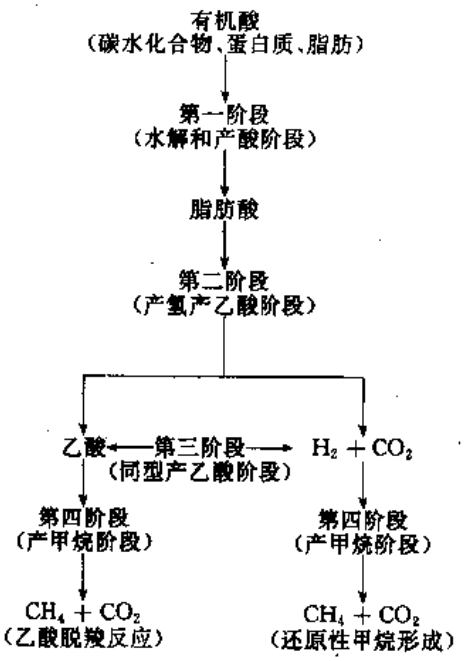


图18 沼气发酵四个阶段

沼气发酵过程的四个阶段或三个阶段中，每个阶段都由独特的微生物类群完成，但每个阶段不能单独分开。这是因为每个阶段的微生物菌群的有效代谢是相互连贯、相互制约和促进，并达到一定平衡的。自然界的沼气发酵过程一般情况下是相同的，但在一些特定的生态条件下并非都包含三或四个阶段。如在食草动物的瘤胃和人畜的盲肠和肠道中，沼气发酵只有水解发酵和产甲烷阶段。这是因为在瘤胃和肠道中，食物停留时间较短，水解和发酵阶段形成的乙酸和各种脂肪酸很快为肠道吸收，没有时间和条件进行产氢产乙酸阶段。产甲烷阶段所产生的甲烷，均由氢气和二氧化碳形成。又如在温泉中进行的沼气发酵，只有同型产乙酸阶段和产甲烷阶段。这是

因为在温泉中仅存在氢气和二氧化碳。沼气发酵是由温泉中的嗜热性产甲烷菌或中温性产甲烷菌将氢气和二氧化碳转化为甲烷。同时温泉中的同型乙酸菌可将氢气和二氧化碳转化为乙酸，再由裂解乙酸的产甲烷菌将乙酸裂解为甲烷和二氧化碳。

4.3.3. 生产工艺[30,31]

根据不同的标准，沼气发酵工艺可分为很多种。通常用厌氧装置中微生物的分布和料液的流动方式进行分类，一般分为全混合沼气生产工艺、厌氧接触法沼气生产工艺、上流式厌氧污泥床（UASB）沼气生产工艺、厌氧过滤器（AF）沼气生产工艺、上流式厌氧污泥床-滤层沼气生产工艺（UBF）、厌氧流化床（ABF）沼气生产工艺。用发酵温度作为标准，可分为高温沼气生产工艺（50～55℃）、中温沼气生产工艺（30～35℃）、常温沼气生产工艺（10～30℃）。按进料方式可分为批量进料沼气生产工艺、连续进料沼气生产工艺、半连续进料沼气生产工艺。沼气发酵工艺的具体参数有进出料浓度、水力滞留期、固体滞留期、发酵周期、有机负荷率、池容产气率、原料产气率、有机物去除率、料液回流比、料液 pH、温度、沼气中甲烷和二氧化碳浓度等。

（1）主要发酵参数[32]

a. 进出料浓度　沼气发酵进出料浓度的单位有 kg TS/m^3、kg VS/m^3、kg COD/m^3、kg BOD/m^3，对固形物含量高的发酵原料也采用总固体（TS）或挥发性固体（VS）的百分浓度。具体采用什么进料浓度要根据原料本身状态和选用的发酵工艺来定。当原料本身浓度很低时，一般采用原有浓度。当原料浓度高时，调节可根据工艺要求进行。固形物含量高的原料，进料浓度一般为 50～100kg TS/m^3。原料可溶性成分多的原料，发酵浓度既可高达 80kg COD/m^3（糖蜜酒精废醪），也可低到 2kg COD/m^3（屠宰废水）。

b. 水力滞留期（HRT）和固体滞留期（SRT）　水力滞留期是采用水力学的计算方法来描述发酵原料在厌氧装置内停留的时间。水力滞留期的计算公式如下：

水力滞留期，d＝厌氧装置有效容积，m^3/每天出料体积，m^3/d

厌氧消化采用的水力滞留期最短在 1 天以上，发酵原料固体浓度高、发酵温度低，水力滞留期长，反之则短。

固体滞留期是描述固体物质（微生物和原料中的固形物）在厌氧装置内的停留时间。计算公式如下：

固体滞留期，d＝在厌氧装置内的悬浮固体总量，kg/每天出料中的悬浮固体量，kg/d

c. 有机负荷率　描述厌氧装置单位容积每天承受的有机物的多少，是判断沼气发酵工艺效率的指标之一。计算公式如下：

有机负荷率，kg COD/（m^3·d）＝进料浓度，kg COD/（m^3·水力滞留期，d）

有机负荷率与原料性质、发酵工艺和温度有关。目前工程上采用有机负荷率高的已达到 10kg COD/（m^3·d）。

d. 装置产气率　装置产气率是指厌氧装置单位容积每天的沼气产量，是描述沼气发酵工艺产气效果的重要指标之一。装置产气率的计算公式如下：

装置产气率，m^3/（m^3·d）＝每天沼气产量，m^3/（d·m^3厌氧装置容积）

装置产气率与原料性质、发酵工艺和温度有关。农村沼气池一般为 0.25m^3/（m^3·d）左右。

高温沼气发酵在工程中可达 4m^3/（m^3·d）。

e. 原料产气率　原料产气率是表示单位重量的有机物产沼气量，理论值是标准状态（STP）下为 0.35m^3 CH_4/kg COD。沼气生产中原料产气率与原料种类、发酵工艺条件有关，按加入沼气池内的发酵原料计算，发酵正常的情况下粪便原料一般为 0.3m^3/kg TS，有机废水为 0.45m^3/kg COD。

f. 有机物去除率　有机物去除率是从消除有机废物的角度来描述沼气发酵工艺的环保效果，一般情况下可去除 80%以上。计算公式如下：

有机物去除率，%＝（进料浓度－出料浓度）/进料浓度×100%

（2）全混合沼气发酵工艺　发酵料液与沼气微生物在厌氧装置内充分混合的工艺叫典型全混合沼气发酵工艺，要求料液和沼气微生物以及新加入的发酵原料在厌氧装置内均匀分布。但实际生产上难以办到。现有的混合方法有以下几种。

a. 在厌氧装置内设置搅拌系统，通常有液体（沼气发酵料液）搅拌、气体（沼气）搅拌、机械搅拌 3 种方式。

b. 人工搅拌料液，只适合小型沼气池。

c. 利用沼气压力推动料液循环流动来达到混合目的，只适合小型沼气池。

d. 沼气产生并从料液中逸出到气箱的过程中带动料液所起的自然混合作用。装置产气率越高，这种混合作用就越强。

全混合沼气生产工艺的流程如图 19 所示。

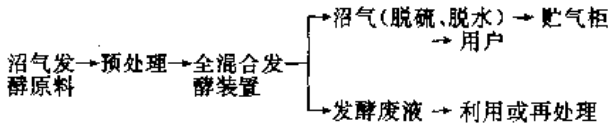


图 19　全混合沼气生产工艺流程

全混合沼气生产工艺，在常温、中温、高温下均可采用。在投料方式上，采用批量投料、连续投料和半连续投

料均可。这种工艺管理简单，能承受较大的冲击负荷，适于处理高浓度、高悬浮固体有机废水，在中国农村和酒精废醪处理中广泛应用。主要不足是沼气池内不能保留高浓度的活性微生物，因而装置产气率较低，原料利用不充分。

(3) 厌氧接触法沼气生产工艺 用厌氧接触法进行沼气生产的工艺，叫厌氧接触法沼气生产工艺，在沼气发酵部分采用全混合装置，但排出的发酵料液经沉淀池沉淀后的具有活性的污泥要重新泵回厌氧装置。这种工艺能增加厌氧装置内沼气微生物的浓度，从而提高厌氧消化效率。

厌氧接触沼气生产工艺的流程如图20所示。

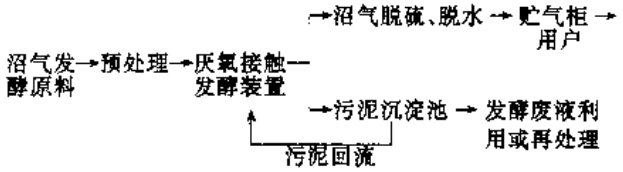


图20 厌氧接触法沼气生产工艺

厌氧接触法沼气生产工艺在浓度相对较低的有机废水处理上用得较多，由于厌氧装置内微生物浓度较全混合式高，除具有全混合式的优点外，池容产气率相对高一些，但需增加一些投资和运行费。

(4) 上流式厌氧污泥床沼气生产工艺[33] 利用上流式厌氧污泥床装置来生产沼气的工艺叫上流式厌氧污泥床沼气生产工艺。这种装置的底部是布水器，其主要作用是让进料分布均匀，能从池底各个部位均匀向上流动。中下部为污泥层，而这种污泥层的污泥呈颗粒状，由厌氧微生物组成，具有很高的活性，装置运行时，由于料液向上升流动使颗粒污泥悬浮在池内，因而能和原料充分接触，使厌氧反应速度加快。装置上部有三相分离器，作用是使气（沼气）、液（发酵后的料液）、固（颗粒污泥）三相分离，沼气进入沼气池气箱部位，然后进入贮气装置，发酵液流到厌氧装置外，颗粒污泥则保持在装置内。颗粒污泥的存留能够保住，使装置内活性微生物的浓度和活力大大提高，因而使装置产气率也大大提高。

上流式厌氧污泥床沼气生产工艺如图21所示。

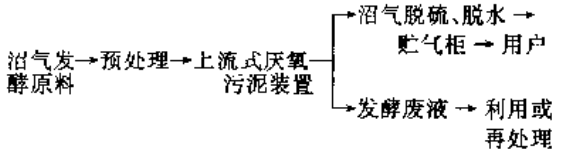


图21 上流式厌氧污泥床沼气生产工艺的流程

上流式厌氧污泥床沼气生产工艺首先在荷兰采用，近年来中国也开始利用。这种工艺要求控制料液上流速度，一方面使厌氧污泥形成颗粒，另一方面使颗粒污泥悬浮在沼气池内。采用这种工艺有下述要求。

a. 发酵料液中的有机质绝大部分应是溶解状态，固形物含量一般不高于1%。

b. 运行初期要通过进料量、进料浓度、料液上升速度、出料回流量、料液中其他营养物和某些元素的添加等条件的控制来形成颗粒污泥。

c. 三相分离器的设计能确保气、固、液三相能在装置上部分开。布水器的设计能满足料液能达到一定的流速并均匀向上流动。

d. 采用连续进料，进入装置的料液除新鲜原料外，还要回流发酵后料液。

(5) 厌氧过滤器沼气生产工艺[34] 用厌氧过滤器进行沼气生产的工艺，叫厌氧过滤器沼气生产工艺。所谓厌氧过滤器是中上部设置有由填料组成的过滤层的沼气发酵装置。填料的作用是让厌氧微生物附着其面以形成生物膜，从而就保证大量微生物留在发酵装置内而不随出料被冲出池外。新鲜原料中的有机质则被固定在填料上的微生物分解成为沼气。

厌氧过滤器沼气生产工艺流程见图22。

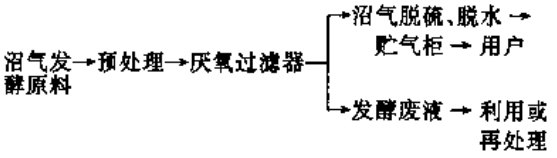


图22 厌氧过滤器沼气生产工艺

厌氧过滤器沼气生产装置产气率较高，但对装置的运行管理要求也较严，需要注意以下几点。

a. 必须选用适宜的填料，这种填料不能被微生物降解，又便于微生物在其上面附着以形成生物膜，料液能在其间通畅，不产生堵塞又能阻止厌氧微生物的流失。现有的填料有专门制作的陶粒、空心塑料球、毛刷状塑料绳，也有用炭渣的。

b. 发酵原料中的有机质大部分应为溶解状。

c. 要按设计要求采用连续进料方式。

(6) 上流式厌氧污泥床-滤层沼气生产工艺 兼有上流式厌氧污泥床沼气生产工艺和厌氧过滤器沼气生产工艺两者特点的沼气生产工艺叫上流式厌氧污泥床-滤层沼气生产工艺。在这种工艺的装置中，下部有活性污泥层，上部有装有填料的过滤层。污泥层和过滤层都有活性微生物。装置运行时发酵原料先在污泥层被厌氧微生物分解，未分解完的在过滤层再被分解。

上流式厌氧污泥床-滤层沼气生产工艺流程如图23所示。

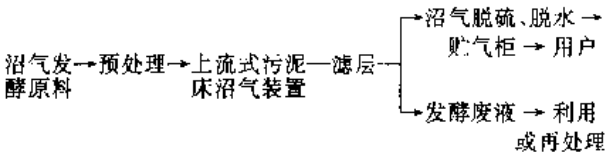


图 23　上流式厌氧污泥床-滤层沼气生产工艺流程

上流式厌氧污泥床-滤层沼气生产工艺兼有上流式厌氧污泥床沼气生产工艺和厌氧过滤器沼气生产工艺的优点，装置产气率较高，但运行管理也较严格，要注意以下几点。

a. 必须选用适宜的填料，填料本身不能被微生物降解，要便于微生物在其上面附着以形成生物膜，型状方面则要求保证料液通畅，不产生堵塞。现用的填料有专门制作的陶粒、空心塑料球、毛刷状塑料绳、也有用炭渣的。

b. 运行初期，装置下部要通过进料量、进料浓度、料液上升速度、出料回流量、料液中其他营养物和某些元素的添加等条件的控制来形成颗粒污泥。

c. 发酵原料中的有机质大部分应为溶解状。

d. 要按设计要求采用连续进料方式。

4.3.4.　生产装备

沼气的生产过程包括以下步骤：发酵原料的预处理，沼气发酵，沼气的脱硫、脱水和输送，发酵废液的利用或再处理。这些步骤都需要有生产装备保证。

(1) 预处理装置　发酵原料在进入沼气池前都要经过预处理。预处理的内容和所需装置因原料和处理目的不同而异。如酒精废醪需沉砂、降温，鸡粪水需沉砂、去羽毛，牛粪水需要去除其中的饲草等长纤维类物质。为达到上述目的，需要修建预处理池和配套装备，常用的有沉砂池、酸化池、螺旋式除草机等。预处理池通常为砖混结构，有的置于地下，有的半地下，也有的置于地上。

随着沼气工程技术的发展，有的工程需要在预处理或后处理阶段回收固体物质作为肥料或饲料，因而需要固液分离设备、肥料腐熟装置、烘干、造粒及包装等设备。

(2) 沼气发酵装置

a. 水压式沼气池　水压式沼气池是中国罗国瑞先生早在 1920 年研制成的一种小型沼气池池型。这种池型经过 70 年代、80 年代的改进后已列入国家标准。现在有 500 多万口在中国运行，并已传入东南亚、非洲、拉丁美洲等地。水压式沼气池由进料口、进料管、活动盖、发酵间、贮气间、水压间、出料管、围肥池、导气管、输气管、压力表等部分组成。其主要特点是采用水压式贮气方式而不需另外建造贮气装置。其贮气和用气原理是：当沼气产生而未用气时，沼气压力把一部分料液压到水压间，此时发酵间液面下降，贮气间容积逐步扩大以容纳产生的沼气。同时，水压间液面却上升，它的液面与发酵间液面之差由压力表显示出来。当用气时，液面差所产生的压力将沼气输送到炉具燃烧，此时水压间的料液会逐渐流回发酵间。由此完成贮气和输气过程。水压式沼气池造价低，经久耐用，管理方便，适合农村家庭使用。

从形状上看水压式沼气池有圆柱形、椭球形、球形等多种形式，具体结构见图 24 至图 31。

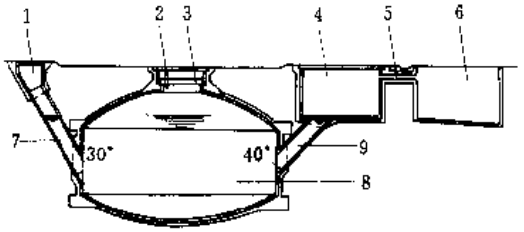


图 24　圆柱形水压式沼气池

1—进料口；2—导气管；3—活动盖；4—水压间；5—溢流管；6—围肥池；7—进料管；8—发酵间；9—出料管

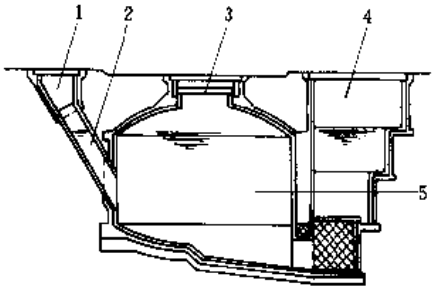


图 25　底层出料水压式沼气池

1—进料口；2—进料管；3—活动盖；4—水压间；5—发酵间

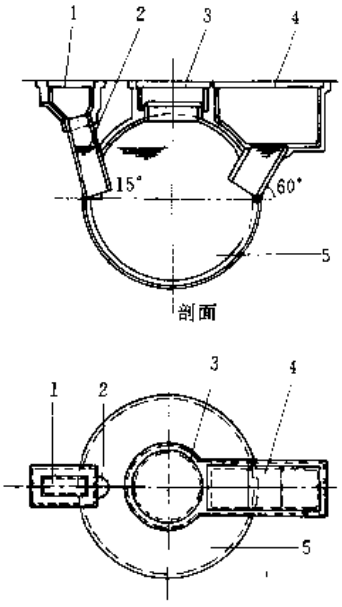


图 26　球形 I 型水压式沼气池

1—进料口；2—进料管；3—活动盖；4—长方形水压间；5—发酵间

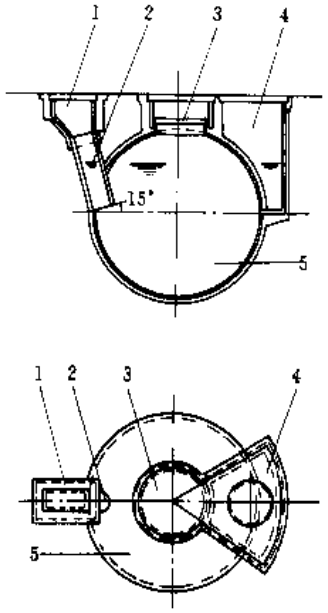


图 27 球形Ⅱ型水压式沼气池
1—进料口；2—进料管；3—活动盖；
4—扇形水压间；5—发酵间

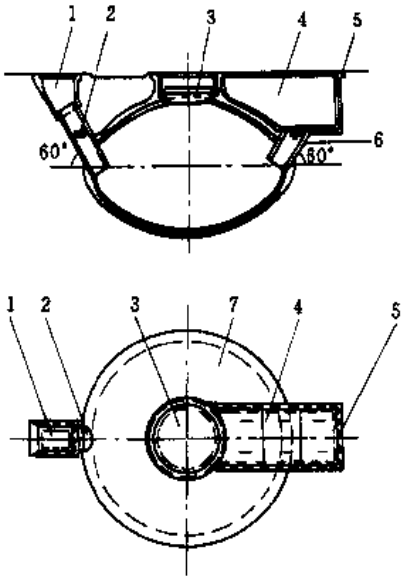


图 28 椭球形 A 型水压式沼气池
1—进料口；2—进料管；3—活动盖；4—水压间；
5—溢流孔；6—出料管；7—发酵间

b. 厌氧消化罐 厌氧消化罐是适合于全混合沼气生产工艺的一种装置（图 32）。早在 50 年代西安污水处理厂就已建成容积为 1000m³ 的厌氧消化罐，用于处理污水厂的沉淀污泥。现在酒精和溶剂行业在处理生产污水时采用这种装置较多。这种装置采用料液搅拌、沼气搅拌或机械搅拌。其优点是可以消化含高悬浮固体的废液；缺点是水力滞留期较长，容积有机负荷较低。

c. 上流式厌氧污泥床(UASB) 上流式厌氧污泥床

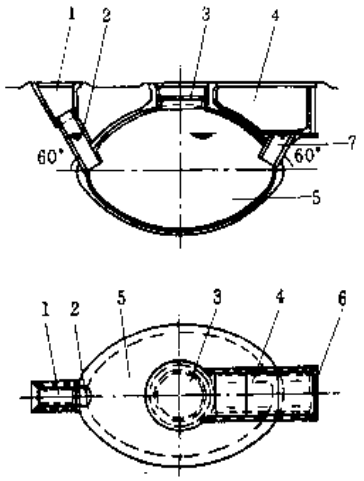


图 29 椭球形 B 型水压式沼气池
1—进料口；2—进料管；3—活动盖；4—长方形水压间；
5—发酵间；6—溢流口；7—出料管

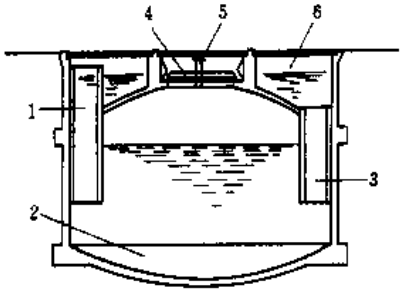


图 30 顶返水水压式沼气池
1—进料管；2—发酵间；3—连接管（返水管）；4—活动盖；
5—导气管；6—顶水压间

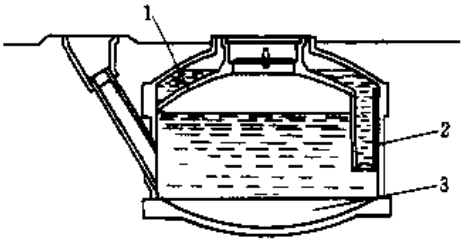


图 31 双拱顶水压式沼气池
1—双层拱顶；2—连接管（返水管）；3—发酵间

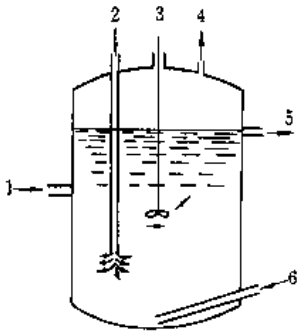


图 32 厌氧消化罐
1—进料；2—沼气搅拌；3—机械搅拌；4—沼气；
5—出料；6—排泥

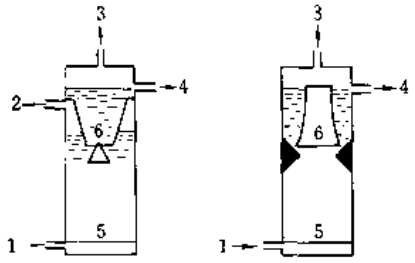


图 33　上流式厌氧污泥床反应器的两种结构型式示意图
1—进液；2，3—沼气；4—出液；5—布水器；6—三相分离器

(图 33)由荷兰 Lettinga 教授等首创，是目前应用较广的一种厌氧消化装置。它的内部不设搅拌装置，也不装填料，但要设三相分离器和布水器。启动运行时要培养好颗粒污泥。正常运行时，颗粒污泥分布在污泥层，废液被颗粒污泥上的厌氧微生物分解形成沼气。进料方式为连续进料。这种装置处理有机废水效率较高。与厌氧消化罐相比，进水中允许的悬浮物浓度要低得多（10g/L）。悬浮物浓度过高，会占据污泥层体积并影响颗粒污泥的形成。

d. 厌氧过滤器（AF）　厌氧过滤器（图 34）是一种新型的高效厌氧消化装置，内部不设搅拌装置，也不设三相分离器而填装上陶粒、多孔陶珠、中空塑料球、炉渣等填料。沼气微生物在填料表面和孔穴中附着形成厌氧生物膜。发酵原料与生物膜接触时被分解形成沼气。在运行中生物膜也不断更新，脱落的生物膜随出料流到池外。这种装置处理有机废水效率较高，且因不要搅拌，能耗较低。与厌氧消化罐相比，进水中允许的悬浮物浓度要低得多（10g/L）。悬浮物浓度过高，会造成过滤层的堵塞。

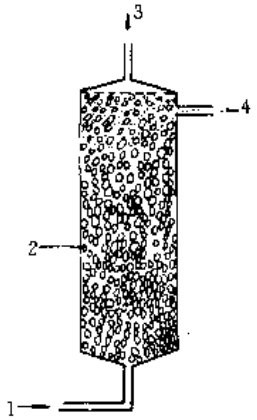


图 34　厌氧过滤器
1—进液；2—填料；3—沼气；4—出液

e. 上流式厌氧污泥床加厌氧过滤器反应器（UBF）　上流式厌氧污泥床加厌氧过滤器反应器（图 35，图 36）是一种结合型的高效厌氧消化装置。它的下部为污泥床，上部装设填料为过滤层，可设也可不设三相分离器。这种装置结合了上流式厌氧污泥床加厌氧过滤器的优点，处理有机废水效率高。这种装置也要求进水悬浮固体浓度要低，不然仍会造成填料层的堵塞。

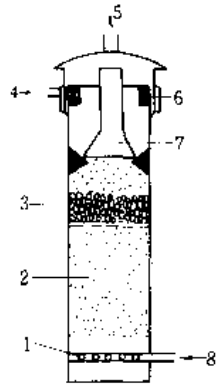


图 35　设三相分离器的上流式厌氧污泥床加厌氧过滤器反应器
1—布水器；2—污泥床；3—填料过滤层；4—出液；5—沼气；6—鹅石填料；7—三相分离器；8—进液

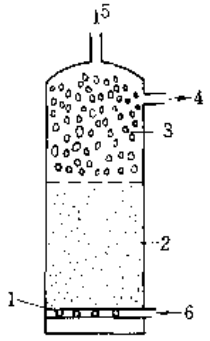


图 36　不设三相分离器的上流式厌氧污泥床加厌氧过滤器反应器
1—布水器；2—污泥床；3—填料；4—出液；5—沼气；6—进液

(3) 沼气脱水装置　沼气中的水分分为两类，一是沼气从发酵料液逸出时所夹带的细小水滴，二是水蒸气。发酵温度越高水蒸气也越多，当温度下降时水蒸气会凝结成水。沼气中的水分会溶解二氧化碳、硫化氢等气体，从而对输气管道造成腐蚀。此外，水分还会使脱硫装置中的脱硫剂失效，腐蚀气体流量计，增加输气阻力，甚至造成管道堵塞。因此沼气使用前必须脱水。

大中型沼气工程的沼气脱水装置（图 37，图 38）由筒体、进气管、出气管、丝网或填料、排水管、支腿等组成。当含有水滴的沼气切向进入装置后，在离心力和急剧改变气流方向的惯性力的作用下，大量水滴从沼气中分离出来，而未分离出的水滴则在与丝网和填料的碰撞过程中被分离。分离的细小水滴逐步结合变大，最后在重力的作用下落到装置底部。定期打开排水阀，即可将水排走，沼气则从出气管流走。

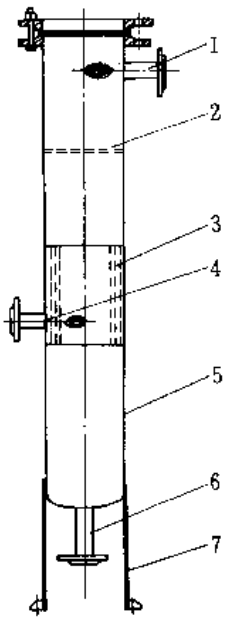


图37 沼气脱水装置（1）
1—出气管；2—水平放置丝网；3—垂直放置丝网；4—进气管；5—筒体；6—排污管；7—支腿

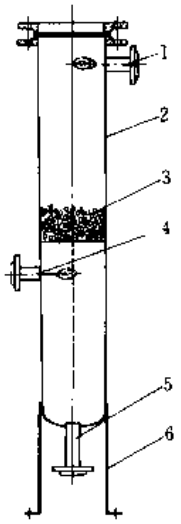


图38 沼气脱水装置（2）
1—出气管；2—筒体；3—陶瓷填料环；4—进气管；5—排污管；6—支腿

脱水装置要根据沼气生产规模专门设计。

小型沼气池的脱水装置比较简单，由进气管、出气管、贮水器组成，通常设置于输气管路中的最低处。

（4）沼气脱硫装置 沼气中的硫化氢含量与发酵原料与发酵条件有关，但一般都超过国家规定的城市燃气标准（20mg/m³）。例如鸡粪沼气发酵时，沼气中的硫化氢浓度超过2000mg/m³；酒精废水沼气发酵时，沼气中的硫化氢浓度超过3000mg/m³。因此沼气使用前必须脱硫以减少对管路、仪表、贮气柜的腐蚀，消除沼气燃烧时产生的刺激气味。

沼气脱硫装置（图39）由筒体、进气管、出气管、支腿组成，上设视镜、测温孔、下料孔，内装脱硫剂。脱硫装置一般设置两套，一套运行时另一套可以再生或更换脱硫剂。常用的脱硫剂是氧化铁。当沼气进入装置后，其中的硫化氢与氧化铁发生反应而被脱除。反应式如下：

$$Fe_2O_3 \cdot H_2O + 3H_2S = Fe_2S_3 \cdot H_2O + 3H_2O + 62.7kJ$$

脱硫装置应根据沼气产量、其中的硫化氢浓度进行设计。脱硫剂使用一段时间会失效，此时可将装置从输气管路中切换出来，通入空气，这时空气中的氧气会使硫化铁氧化为氧化铁，从而再次具有脱硫性能。再生3或4次后，脱硫剂已完全失效，必须更换。

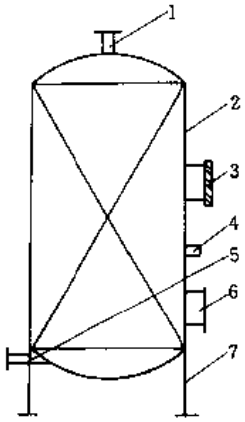


图39 沼气脱硫装置
1—出气管；2—筒体；3—视镜；4—测温孔；5—进气管；6—下料孔；7—支腿

（5）沼气贮存装置 水压式沼气池采用水压方式贮气，不另设贮气装置。大中型沼气工程的贮气装置称为贮气柜。大多数贮气柜采用低压湿式贮气方式，贮气压力小于80kPa。钟罩是贮气装置的主要部件，根据其升降方式的不同，又分为直立式和螺旋式两种。

低压湿式直立升降贮气柜（图40）由水槽、钟罩（单节或多节）、顶架、顶板、水封环、立柱、导规、导轮、放散阀、进出气管组成，并设置扶梯。导轨设置在水槽的钢结构框架上，导轮设置在每节钟罩的上、下端。当进气管进气时，沼气的压力使钟罩沿导轨上升，输气时钟罩的压力使其沿导轨下降。这样就可通过钟罩的上升下降来达到贮气和输气的目的。

低压湿式螺旋升降贮气柜（图41）的基本结构与低压湿式直立升降贮气柜相同，只是采用螺旋导轨贮气。螺旋导轨安装在钟罩上，导轮安装在水槽平台上。通过螺旋导轨和导轮的作用，钟罩呈螺旋式上升或下降。

低压湿式贮气柜的优点是结构简单，安装、操作、保养方便；制作、安装精度相对较低，施工难度小；10000m³

以下的小容量贮气时采用此方式比较经济，在非采暖地区运行费用少。缺点是地基负荷大，基础费用高，占地面积大，使用寿命较短，寒冷地区必需采用防冻措施。

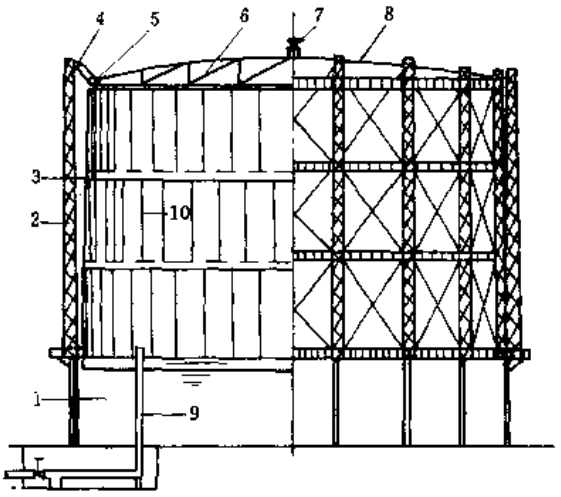


图 40　低压湿式直立升降贮气柜

1—水槽；2—外导轨框架；3—水封环；4—导轨；5—顶环；6—顶架；7—放散环；8—顶板；9—进出气管；10—立柱

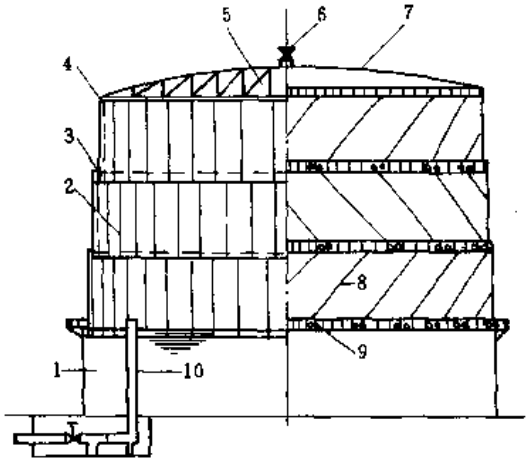


图 41　低压湿式螺旋升降贮气柜

1—水槽；2—立柱；3—水封环；4—顶环；5—顶架；6—放散阀；7—顶板；8、9—导轨；10—进出气管

沼气工程上也有使用圆筒形高压贮气柜的。它由两端为蝶形、半球形或椭圆形封头的圆筒形容器、鞍形钢支座、进出气管、压力表、安全阀、排污管等构件组成。这种贮气柜因安装方式的不同分为立式和卧式。高压贮气装置的容积不变，靠装置内沼气的压力变化来达到贮气和输气的目的。它的优点是耗钢材量较小，占地面积小，重量比湿式贮气柜小，基础费用低，可直接用高压输气。缺点是需压缩机加压，运行费用高，制作、安装精度要求高。贮气量在 100m³ 以下的工程，也可采用柔性贮气袋贮气。

(6) 沼气输气设备　农村户用沼气池的沼气输气管道一般采用软塑料管，大中型沼气工程则采用无缝钢管。大中型沼气工程输配气管道的布置、管径和质量的选择要严格要求，必须根据工程的具体情况进行设计。

4.3.5. 沼气利用

中国制取沼气，开始只用于煮饭、点灯，以弥补生活燃料的不足。随着对沼气性能认识的加深及生产的需要和技术的发展，沼气的利用范围逐渐扩大。现在，沼气的利用已有生活用途与生产用途之分、燃料用途和非燃料用途之分。沼气作为燃料，主要用于煮饭、点灯、少数用于发电、抽水、加工、开汽车及孵鸡、育蚕、育秧等；沼气的非燃料用途，有用于贮存粮食、保鲜柑桔、生产四氯化碳等。上述项目中，除点灯、煮饭外，其余均属生产用途。

(1) 用作生活燃料　沼气作为生活燃料，热能利用率可达 60%左右。1m³ 沼气可利用的热能约 13000kJ。一个四口之家，以沼气作为煮饭燃料，一天约需沼气 1.5m³。在农村，一个容积为 6m³ 的沼气池，正常运转所产沼气可供一个农户煮饭需要。一个容积为 1000m³ 处理高浓度有机废水的大型沼气工程，可满足 2000 户居民煮饭的燃料需要。因沼气的热值和燃烧特性不同于液化气、天然气、水煤气等燃气，所以沼气用于煮饭、点灯，必需采用专门的沼气灯、沼气炉。

(2) 用作内燃机燃料　在一些缺乏生产用油的地方，把沼气作为内燃机燃料，用于驱动机器抽水、粉碎饲料、打米磨面、发电、开汽车。

沼气作内燃机燃料的关键技术是改装内燃机，其方法如下。

a. 汽油机改装　汽油机改燃沼气，只在原机化油器前加一个沼气-空气混合器即可用沼气代替汽油可靠运行。但燃用混合油的二冲程汽油机不能改装使用沼气燃料，因为这种类型的内燃机是靠燃料中混合的机油进行润滑，如果只使用沼气，发动机的润滑油没有来源，很快就会被烧坏。

b. 柴油机改装

(a) 改为全烧沼气发动机方法是在柴油机上加装磁电机和火花塞，将机器由压燃式狄塞尔发动机变为电点火式奥托循环发动机，这样就可以全烧沼气了。

(b) 改装为沼气-柴油双燃料发动机方法是在柴油机的空气滤清器后安装一个沼气-柴油混合器。其节油率可达 75%～90%。

c. 煤气机改装　在有煤气机的地方，可直接利用作为沼气发动机。其方法是把沼气管通入原机混合器内即可进行工作。

(3) 沼气发电 用沼气-柴油双燃料发动机作为动力或全烧沼气的发动机，带动发电机即可组成发电机组。农村使用的小型发电机组，采用三相异步发电机，发电能力只有几kW。与大中型沼气工程配套的发电机组，可采用30～300kW的同步发电机，其电能通常用于弥补企业供电的不足。目前的技术水平可达到0.8m³沼气发电1kW·h。

(4) 沼气汽车 中国利用沼气开汽车的方法是将沼气通过空压机压缩入高压钢瓶，钢瓶装置在汽车箱体下面。汽车启动时用少量汽油，然后通过减压器将沼气输入发动机。全烧沼气驱动汽车行驶。1m³沼气可供4t汽车行驶约2.6km。

(5) 沼气孵鸡 用沼气作燃料孵鸡需要专门设计的孵化器。中国浙江省的ZF-3800孵化器使用效果较好。其蛋容量为3800只，热能利用率也较高，冬季耗沼气0.06m³/h，温湿度稳定，热量分布均匀，上部与底部温差小于0.2～0.95℃，结构合理，使用方便。

(6) 沼气杀灭贮粮害虫 用沼气杀灭贮粮害虫是气控贮粮的一项新技术。它是利用沼气中含氧量极低、甲烷和二氧化碳含量高的特点，将沼气充入密闭的粮食中，置换出粮食空隙中的空气，致使贮粮虫窒息死亡。用沼气杀灭贮粮害虫对粮食的化学成分、品质均无不良影响。稻麦的发芽率在85%以上，保持了种子的正常活力。沼气杀灭贮粮害虫，成本比用化学药剂低，在有沼气资源的国家粮仓和建有沼气池的农户均可使用。

4.3.6. 沼气技术综合利用

沼气发酵后的沼液、沼渣由水、未消化完的发酵原料、微生物菌体和微生物的一些代谢产物组成。未消化完的发酵原料多少与原料种类、消化时间、温度等因素有关，一般情况下原料中的固形物可剩余40%左右。微生物菌体在发酵料液中的比例不高，但其蛋白含量高。代谢产物在发酵料液中的浓度很低，组成则比较复杂并与发酵原料的种类、发酵条件及发酵程度有关。目前已在沼液、沼渣中发现的代谢产物有各种维生素、赤霉素、氨基酸、生长素、腐殖酸等，这些物质能调控生物的代谢活动，被称为生物活性物质。研究结果表明沼气发酵后这些物质的浓度都成倍的增加因此沼液、沼渣具有刺激作物生长，增加抗病能力，提高作物产量和品质等作用，也能调节家畜的生长。沼液、沼渣中还含有氮、磷、钾及和微量元素。因此沼液、沼渣的利用在发展生态农业，开展农业废弃物多层次利用，提高作物产量和品质方面都能发挥作用。目前利用较多的方式有沼液浸种，沼液叶面喷施，沼液、沼渣作肥料，沼液养鱼，沼渣养蘑菇，分离发酵料液中的固形物作为饲料或肥料等。

(1) 沼液浸种 沼液浸种比一般的温汤浸种和药物浸种好，具有提高种子发芽率、增强抗病力、苗全、苗壮等优点。1994年以来，中国每年沼液浸种的种植面积都超过$40\times10^4hm^2$。

沼液浸种一定要选择沼气发酵正常的沼气池，选好种子。将选好的种子放入能透水的袋子中(如蛇皮袋)，并且只能装2/3的容积，以防种子膨胀胀坏袋子。将装有种子的袋子放到沼气池的水压间，深浅以能淹没袋子为准。浸泡时间要根据种子的种类来定。各地农业部门都制定了沼液浸种的详细要求，操作时要按要求办理。

(2) 沼液叶面喷施 选择发酵正常的沼气池，从水压间取沼液并滤去残渣，即可使用喷雾器进行作物叶面喷施。液面喷施后除了能提供作物营养，刺激生长外，对某些病虫害还有防治作用。有时在沼液中混合农药后喷施，这样有更好的杀虫效果。沼液叶面喷施要注意以下事项。

(a) 必须用正常产气3个月以上的沼气池的沼液。

(b) 喷施时不要在气温高时进行，以防灼烧叶面。

(c) 要尽可能喷施于叶背，以利作物吸收。

(d) 喷施量要根据作物的种类和生长阶段确定。

(3) 制作饲料或肥料 将沼气发酵料液进行固液分离，分离出的固形物再经干燥加工。根据不同土壤和作物需要添加化肥、微量元素，可制成农用商品肥、花肥、草坪肥出售。像鸡粪、玉米酒精废醪作为沼气发酵原料时，发酵料液营养成分较高，干燥后的固形物则可作为配合饲料的基料使用。

(4) 作为普通农家有机肥 沼气发酵液可溶性养分多，适宜作为追肥施用，其施用方法和一般农家肥相同，需要注意的是沼气发酵液浓度较高时要适当兑水。沼渣固形物含量高，适宜作为基肥施用。

(5) 沼肥养鱼 沼肥用于养淡水鱼，比直接使用粪便有以下优越性。

a. 有利于水体中浮游生物的生长，增强鱼池活性 沼肥是有机物厌氧发酵形成的，大量的有机物已被分解为较为简单的物质，有的已转化为无机物，因此可以更好的被浮游生物利用，浮游生物的快速生长和繁殖能为鱼类提供丰富的饵料。由于浮游生物的大量生长，水体内的光合作用与呼吸作用很强，产氧和耗氧作用也强，这就使水体物质转换加快，鱼池活性增加，形成鱼类生长的良好环境。

b. 有利于增加和保持水体中的溶解氧 粪肥等有机物直接加入鱼池时，其营养成分不能为浮游生物吸收，必需先在水中进行分解，而这一分解过程将消耗水中大量的溶解氧，往往造成鱼池缺氧。沼肥中营养成分已经经过分解，因而施入鱼池后，避免了上述不利情况的发生。

c. 可以减少鱼病 粪肥类有机质通常含有寄生虫卵和好氧病原体，直接进入鱼池后会引起鱼病，但它们经过厌氧消化变为沼肥后，寄生虫卵和病原体已被杀灭或沉淀在沼气池内，再加入鱼池后，可减少鱼病发生。

(6) 沼渣栽培食用菌 沼渣可以作为蘑菇、平菇、灵芝等食用菌的栽培料，并具有以下好处。

a. 可以提高产量 沼渣是经过厌氧消化的产物，其中杂菌少，堆料过程中温度稳定，纤维松散，有效养分高，有利于食用菌的生长发育。

b. 有利于提高品质 根据试验，沼渣栽培的食用菌，其主要营养成分如蛋白质、总可溶糖、维生素C的含量均较常用栽培料的高。

c. 有利于肥料的多层次利用 沼渣栽培食用菌后所剩下的栽料中，作物所需的氮、磷、钾含量较高，仍是农业的好肥料。

4.3.7. 沼气建设与环境[35]

中国农田收获中，秸秆大约占50%。这些秸秆除了一部分作为牲畜饲料和工业原料外，大部分被直接燃烧，不能还田，造成农田中有机质和营养元素含量的不断降低，这种情况不利于农田生态平衡。尽管增施无机肥料可以弥补土壤中无机元素的不足，但有机质的损失是弥补不了的。通过将作物秸秆进行沼气发酵，既获得了沼气，弥补了农户生活燃料的不足，又保留了秸秆中的有机质和营养元素。把它们回归土壤，反复利用，这就形成了农田土壤的良性生态循环系统，保持了农田生态平衡。这对于农田的持续稳产高产具有十分重要的意义。

大气中甲烷浓度的增加，是臭氧层遭到破坏的一个重要因素。农田中总是存在或大或小，或长或短的厌氧环境，当新鲜粪肥和秸秆等有机物进入这些厌氧环境中时，就自然发酵，而产生的甲烷就排入大气之中。将新鲜粪肥和秸秆等有机物先经过沼气发酵，再进入农田时，产甲烷能力已大大削弱，排到大气的甲烷自然减少，以保护大气环境。

在城镇，以粮食为原料的加工厂、屠宰场、畜禽养殖场所排出的大量有机废水和城市居民产生的生活污水，都是重要的环境污染源。如单纯采用好氧方法处理，投资很大，运行费用很高。把沼气发酵与其他处理方法结合起来，则能减少投资，节约运行费。沼气发酵可去除80%以上的COD，而且能回收沼气作能源。发展沼气已成为消除有机污染的重要手段。

4.4. 生物质液化

通过热化学或生物化学方法将生物质全部或部分转换成液态燃料的过程。主要方式有：热分解法、直接液化法、水解发酵法和植物油酯化法等。

4.4.1. 生物质热分解

在隔绝空气或只通入少量空气的条件下，使生物质(植物质)受热而发生分解产生气相、液相、固相3种产品的过程。

能够进行热分解的生物质，原料种类很多，如农作物秸秆和农产品加工剩余物、林业薪材和林产工业剩余物等。根据热解原料和作业最高温度、介质性质等工艺要求，可将热分解法分为生物质干馏和生物质气化两种，后者见4.2. 生物质气化一节。

4.4.2. 生物质干馏

将干燥的生物质原料在隔绝空气的条件下，加热到450～500℃以下，以取得液体和固体燃料为主的过程。

(1) 木材干馏过程 木材干馏是指把经过干燥后的原料，置于干馏釜(窑)内，在隔绝空气的条件下加热，使釜内的木材受热分解。木材受热分解得到蒸汽气体，气体经冷凝而获得木焦油和木醋液；不能冷凝的气体是木煤气，剩在釜(窑)内的是木炭。根据热分解过程的温度变化和生成产物的特征，可把木材干馏过程分为4个阶段。

a. 干燥阶段 温度在120～150℃以下，热解速度非常缓慢，主要是木材中所含水分依靠外部供给的热量进行蒸发，木材的化学组成几乎不发生变化。

b. 预炭化阶段 温度在150～275℃，木材的化学组成开始发生变化，木材中比较不稳定的组分（如半纤维素）分解生成二氧化碳、一氧化碳和少量醋酸等物质。

c. 炭化阶段 温度为275～450℃，原料在此温度段急剧地进行热分解，生成大量的分解产物。生成的液体产物中含有较大量的醋酸、甲醇和木焦油。生成的气体产物中二氧化碳量逐渐减少，而甲烷、乙烯等可燃气体逐渐增多。前两个阶段都要求外界供给热量来保证热解温度的上升，所以被称为吸热分解阶段。而这一反应阶段要放出大量的反应热，又称为放热反应阶段。

d. 煅烧阶段 温度上升到450～500℃，这个阶段仍依靠外部供给热量进行木炭的煅烧，排出残留在木炭中的挥发物质，提高木炭中的固定炭含量。此时，生成的液体产物已经很少。

(2) 木材干馏产物 木材干馏可产生木炭、粗木醋液和气体混合物等产物。

a. 固体产物——木炭 疏松多孔，是制造活性炭、二硫化碳等的原料。

b. 液体产物——粗木醋液 木材干馏的气相产品经冷凝而得到的褐色水乳液。它含有酸、酮、醛、酯、醚、内酯、糖、烃类等有机化合物，还有少量悬浮状炭和灰渣等固体粒子，其组成是不稳定的，随树种、生产条件、贮存时间和干馏方法不同而异，阔叶材干馏所得粗木醋液澄清后分为2层，上层为木醋液，下层为沉淀木焦油。针叶材干馏所得粗木醋液澄清后分为3层，上层为粗松节油，中层为木醋液，下层为沉淀木焦油。木醋液的密度大约在1.025～1.055g/cm^3之间，有工业利用价值的成分是醋酸、甲醇、丙醇、乙醛、糠醛、乙酸乙酯、丙酮，以及水溶性焦油。沉淀木焦油是黑褐色粘稠状有机混合物，

难溶于水，密度约为1.08g/cm³，主要成分是挥发性脂肪酸、酚类、中性物质、水分和灰分等。

c. 气体产物——混合气体 主要成分是二氧化碳、一氧化碳、水蒸汽、甲烷、有机酸蒸气、烯烃类和其他有机化合物。

木材干馏固态、液态、气态产品的得率受多种因素的影响，主要是干馏材树种、含水率、原料形状和块度、干馏和工艺设备等（见表30～表33）。

表30 不同树种木材干馏产品收率

（最终温度400℃），%（干基重量）

产品	白桦	欧洲松	云杉
木炭	33.66	36.40	37.43
水醋液	48.34	45.58	45.40
沉淀焦油	3.75	10.81	10.19
水溶性焦油	10.42	5.90	5.13
挥发酸（折为醋酸）	7.66	3.70	3.95
醇（折为甲醇）	1.83	0.89	0.88
醛（折为甲醛）	0.50	0.19	0.22
酯类（折为醋酸甲酯）	1.63	1.22	1.30
酮（折为丙酮）	1.13	0.26	0.29
水	21.42	22.61	23.44
气体	17.06	16.93	16.79
二氧化碳	11.19	11.17	10.95
一氧化碳	4.12	4.10	4.07
甲烷	1.51	1.49	1.58
乙烯	0.21	0.14	0.15
氢	0.03	0.03	0.04
损耗	0.94	1.09	0.38
总计	100.00	100.00	100.00

表31 含水率对桦木干馏产品收率的影响

湿基含水率,%	最终温度℃	干馏时间h	炭得率,%	不凝缩气体得率,%	液体产品得率,%(干基)				
					酸	醇	有机物	水焦油	水
20.80	450	19.5	34.12		7.36	1.70	5.90	8.78	18.35
22.94	450	28.0	34.93	23.53	7.20	1.94	5.81	7.92	18.71
24.70	450	31.0	34.49	23.60	6.89	1.88	5.85	7.82	19.47
34.85	450	26.0	34.22	20.41	7.43	2.26	6.04	7.70	21.94

表32 原料块度对干馏产品收率的影响

产品	不同长度绝干桦木材(厚12～13cm)干馏产品得率,%(重量)				
	3.2cm	6.3cm	12.5cm	25.0cm	50.0cm
醋酸	5.80	5.97	5.42	4.73	4.27
甲醇	1.65	1.73	1.58	1.38	1.30
沉淀焦油	7.08	6.50	7.00	7.00	5.76
水溶性焦油	4.50	4.93	4.25	3.13	2.62

表33 几种热解工艺产生的生物油特性

特性参数	GIT工艺	Ensyn工艺	Laval工艺	Seri工艺	Twente工艺
密度,g/cm³	1.23	1.21	1.23	1.20	1.20
粘度,mPa·s	10(60℃)	90(25℃)	5(40℃)	90(30℃)	80(20℃)
组成					
C,%(重量)	39.5	45.4	49.9	54.4	43.2
H,%(重量)	7.5	7.0	7.0	5.7	8.2
O,%(重量)	52.6	45.4	43.0	39.8	48.6
高热值,MJ/kg	24	19.3	21	20	17
含水量,%(重量)	29	16	18	15	25

注：GIT工艺——美国Georgia技术研究所研制的快速热液输送热解工艺；

Ensyn工艺——加拿大Ensyn工程公司研制的循环流化床热解工艺；

Laval工艺——加拿大Laval大学研制的真空炉热解工艺；

Seri工艺——美国太阳能研究所研制的旋涡式反应器热解工艺；

Twente工艺——荷兰Twente大学研制的旋转锥形反应器热解工艺。

由于液体燃料的能量密度较大，贮存、运输、使用方便，经过炼制后还可以成为更优质的燃料。因此，近年来在生物质热解的固、液、气3种产物中，对其液态产物——生物油更为重视。

(3) 木材干馏装置 木材干馏釜按加热方式可分为内热式和外热式，按进料方式可分为间歇式和连续式。外热法干馏是将原料装入密封的釜中并从外部加热的干馏方法。内热法是指热载体与木材直接接触，利用木材自身的反应热（或补充少量燃料）进行干馏的方法。它的主要特点是产品品质均一，耗能较低，可实行连续自动生产。

目前，木材干馏工业多采用连续式干馏釜，如立式内热连续干馏釜、卧式内热回转釜连续干馏釜，流化床干馏装置、螺旋输送器外热连续干馏装置。意大利Alten公司生物质热解装置的反应器是采用可控流化床，其工艺流程见图42。

先将生物质原料切碎并进行干燥处理，使原料含水率为10%左右，然后输送到流化床反应器中，通过调节输入反应器的空气量和原料量，使一部分生物质开始燃烧，以提供热能使后续原料热解，转化成木炭和可燃气。木炭通过旋风分离器分离出去，经冷却处理成为商品炭；可燃气则被送入冷凝器转化为生物油，剩余的可燃气输出到气体冷却过滤器用于发电或为烘干原料提供热能，使本系统内部达到能源自给，并提供生物油和木炭。

4.4.3. 生物柴油

各种动、植物油脂加定量醇（甲醇或乙醇），在催化

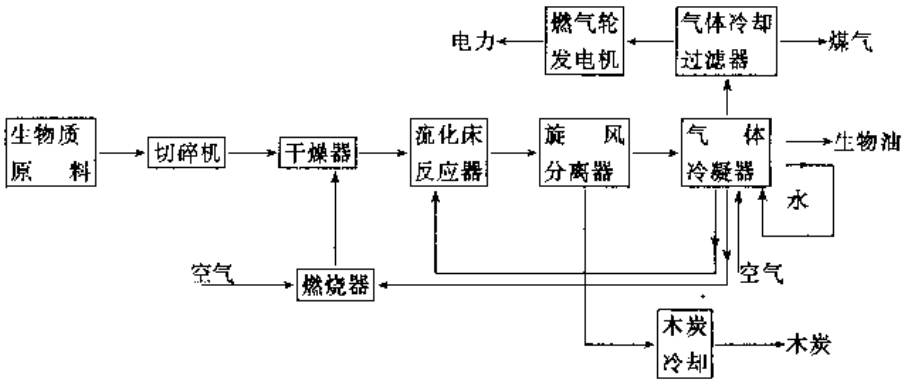
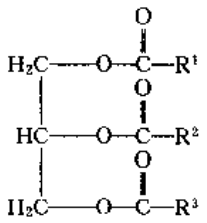


图 42　可控流化床工艺流程图

剂作用下生成的一种接近柴油的脂化燃料。

(1) 植物油资源与特性　据统计，中国的各种含油植物多达 400 余种，可分为草本和木本两大类。草本油料作物主要有油菜、花生、大豆、棉（籽）、芝麻、向日葵、胡麻、蓖麻、稻（米糠）、油莎草等；木本油料作物主要有油茶、油桐、乌桕、油棕、椰子、小桐子、核桃、油橄榄、文冠果、光皮树等。

植物种籽中的油脂是复杂的混合物，它的主要化学成分是甘油三酸酯，其次有少量的游离脂肪酸和各种非油脂物质。食用植物油的甘油三酸酯是由甘油和脂肪酸生成的酯类。它的通式是：



式中 R^1，R^2，R^3 是脂肪酸的烃基。碳链的长度和双键的数目不同，便形成不同的脂肪酸。组成甘油三酸酯的脂肪酸通常都是带有偶数碳原子的直碳链，并且都是一元酸类（含有一个 COOH 基）。它是植物油的主要组成部分，也是其活泼部分，对植物油的许多燃料特性有很大影响。表 34 列出了一些植物油的化学性质。

与美国 2 号柴油相比，植物油具有以下燃料特性。

a. 粘度、密度大，易于氧化反应，具有高的浊点和凝点。

b. 植物油的热值稍低于柴油，着火能力较柴油低。

c. 植物油含氧量较高，燃烧时需用的空气量比柴油少。

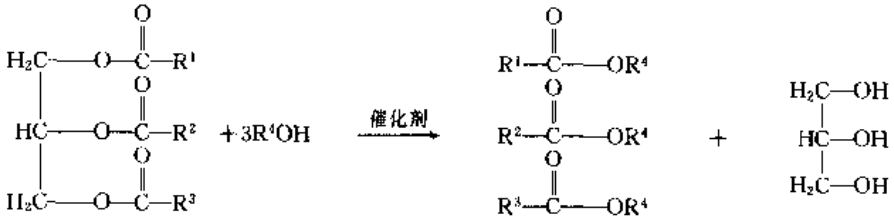
d. 植物油不直接挥发，在蒸馏时裂解成一系列碳基和羟基化合物，燃烧时易冒烟和积炭。

e. 植物油中含有游离脂肪酸和磷酯，易对发动机造成腐蚀、磨损和引起积垢。

(2) 植物油酯化　在植物油中加入一定量的醇（甲醇或乙醇），在催化剂作用下反应，生成甲酯或乙酯（即生物柴油）并分离出甘油和其他副产品。其化学反应式如下：

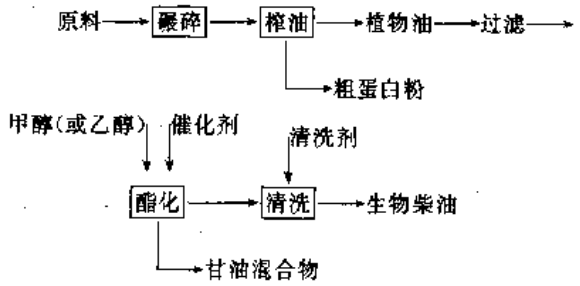
表 34　植物油的化学特性

类　别	脂肪酸成分，%											酸值	磷 ×10⁻⁴	过氧化物值
	14∶0	16∶0	18∶0	20∶0	22∶0	24∶0	18∶1	18∶1	22∶1	18∶2	18∶3			
蓖麻油	0	1.18	3.10	0	0	4.85	89.6	0	1.27	0	0.21	3.00	9.6	
玉米油	0	11.67	1.85	0.24	0	0	25.16	0	0	60.60	0.48	0.11	0.70	18.4
棉籽油	0	28.33	0.89	0	0	13.27	0	0	57.51	0	0.07	8.0	64.8	
海甘蓝油	0	2.07	0.70	2.09	0.80	1.12	18.86	0	58.51	9.0	6.84	0.36	12.0	26.5
亚麻油	0	4.92	2.41	0	0	0	19.7	0	0	18.03	54.04	0.20	6.0	33.7
花生油	0	11.38	2.39	1.32	2.52	1.23	48.28	0	0	31.95	0.93	0.20	9.0	82.7
菜籽油	0	3.49	0.85	0	9	9	64.4	0	0	22.3	8.23	1.14	18.0	30.2
红花籽油	0	8.60	1.93	0	0	0	11.58	0	0	77.89	0	0.7	20.2	65.4
高油酸红花籽油	0.34	5.46	1.75	0.23	0	0	79.36	0	0	12.86	0	0.26	0.42	13.6
芝麻油	0	13.10	3.92	0	0	0	52.84	0	0	30.14	0	4.96	10.0	22.4
大豆油	0	11.75	3.15	0	0	0	23.26	0	0	55.53	6.31	0.20	32.0	44.5
向日葵油	0	6.08	3.20	0	0	0	16.93	0	0	73.73	0	0.15	15.0	10.7



式中 R^1、R^2、R^3 为脂肪酸的烃基，R^4 为甲（乙）醇的醇基，即 CH_3 或 C_2H_5。

从油料植物原料到最终产品生物柴油的提取过程如下：



植物油经酯化处理而产生的生物柴油，其理化性质和燃料性质与柴油相近。表 35 为菜籽油甲、乙酯燃料与未经酯化处理的菜籽油和柴油的性能比较。

表 35 菜籽油甲、乙酯燃料特性比较

性能参数	甲酯	乙酯	菜籽油未经酯化	2 号柴油
粘度(40℃),mm^2/s	4.4	4.4	30.9①	2.7②
闪点,℃	177	185	210	52
十六烷值	49.6	53.5	32.2	47
物态				
5℃	液	液	液	液
−5℃	1/4 固	液	近于液态	液
−15℃	固	近于固态	固	液

① 菜籽油 50℃时的粘度。

② 2 号柴油 38℃时的粘度。

作为柴油机代用燃料，常温下生物柴油与 0# 柴油性能相近，起动性能良好，运转平稳；柴油机不需做任何改动就能正常工作，略加大油量可达到额定功率；生物柴油粘度较低，蒸发性好，与植物油相比，燃烧状况得到较大改善，发动机积炭及零部件磨损与使用柴油相似；生物柴油的比油耗较柴油高，但热效率相仿，高负荷时还略高于柴油；用生物柴油时，排温、烟度降低、HC、CO 排放降低，NO_x 排放增加，但仍符合国家标准规定；使用生物柴油存在机油稀释现象，但较直接使用植物油大大减轻。

4.4.4. 生物质燃料酒精[27]

可发酵性糖或可变为发酵性糖的生物质原料，在微生物作用下制取燃料酒精。按生物质原料类型不同，发酵法制酒精，可分为以下类型。

（1）淀粉质农作物发酵制酒精 主要原料有甘薯、木薯、玉米、马铃薯、大麦、大米、高粱等。

（2）糖蜜原料发酵制酒精 利用糖厂的废蜜作原料，如甘蔗蜜、甜菜糖蜜，亦可利用甜高粱茎秆汁液发酵制取燃料酒精。

（3）野生植物发酵制酒精 凡是含有一定量淀粉的野生植物，如金刚根、橡仁、蕨根、石蒜、菊芋、苦楝子等都可以作为生产酒精的生物质原料。

（4）纤维素原料制酒精 如利用木屑水解制取燃料酒精。

目前，中国生物质燃料酒精是以淀粉质农作物为主要原料，为此特对淀粉质原料酒精生产工艺及设备简述如下。

淀粉质原料经预处理后，利用霉菌和酵母菌两种微生物在新陈代谢过程中产生的酶，把淀粉转化成糖，再转化成酒精，同时放出二氧化碳。其反应式为：

$$\underset{\text{淀粉}}{(C_6H_{10}O_5)_n}+nH_2O \xrightarrow[\text{(糖化酶)}]{\text{固体曲或液曲}} \underset{\text{葡萄糖}}{nC_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{(酒化酶)}]{\text{酵母}} 2C_2H_5OH+2CO_2\uparrow+Q$$

利用淀粉质原料生产酒精的主要工艺过程包括：原料预处理、原料粉碎、蒸煮、糖化、发酵、发酵成熟醪的粗馏和精馏。其工艺流程图如图 43 所示。

a. 原料粉碎 采用机械加工的方法，将原料的植物组织破坏，从而释放出淀粉的过程。粉碎方式一般分为干式和湿式两大类。干式粉碎中较先进的方式是风动输送，其机械化程度高，粉尘飞扬较少，细度高；湿式粉碎时粉尘不会飞扬，无需通风除尘设备，但细度差，电力消耗较大。图 44 为锤式干粉碎机示意图。

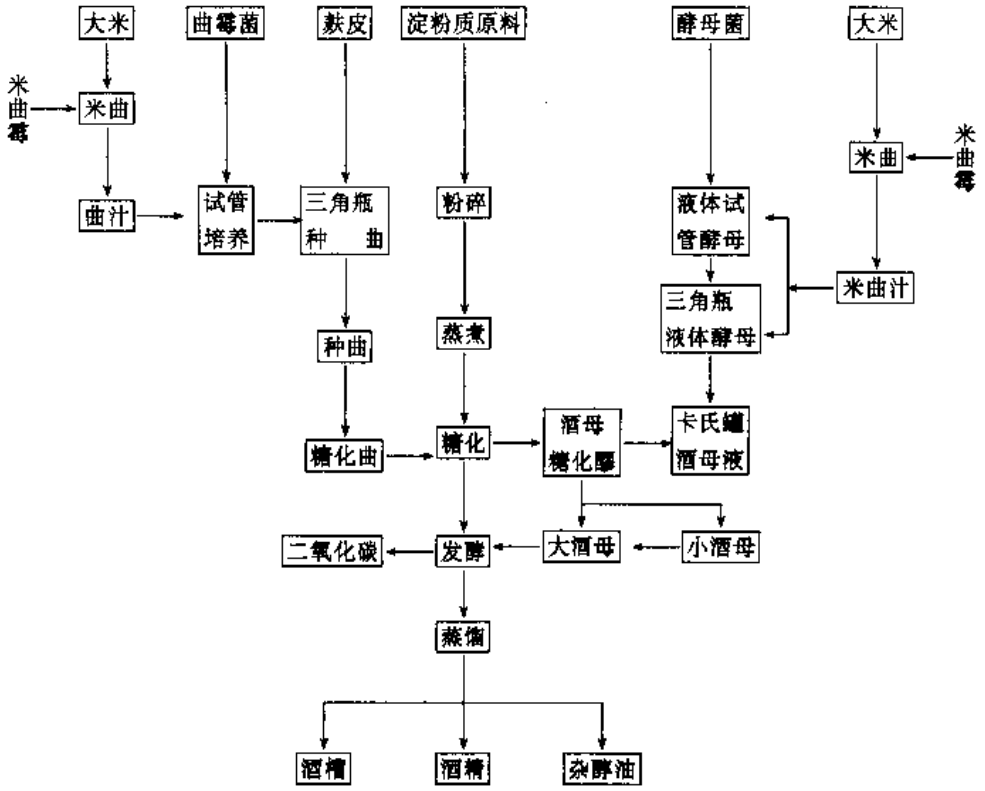


图 43　淀粉质原料生产酒精工艺流程图

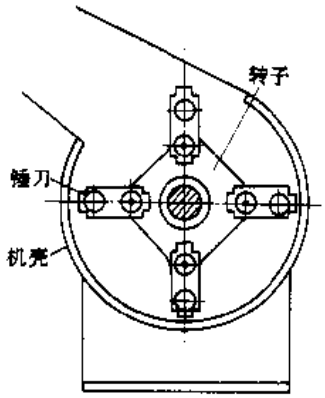


图 44　锤式粉碎机示意图

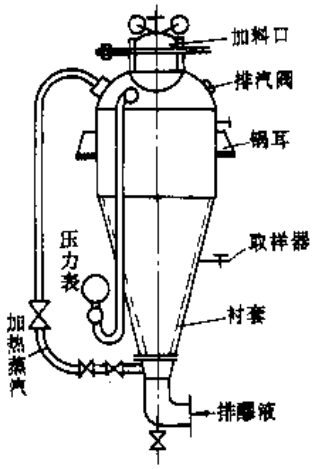


图 45　锥形蒸煮锅

b. 蒸煮　在高温高压条件下对粉碎后的淀粉质原料进行蒸煮，使植物组织和细胞彻底破裂，淀粉由颗粒状变成溶解状态的糊溶。蒸煮工艺可分为间歇蒸煮工艺和连续蒸煮工艺两种，见图 45 和图 46。

糊化率是蒸煮过程中衡量淀粉溶解程度的重要指标，其计算方法为：

$$\text{糊化率}=\frac{\text{可溶性物}}{\text{总　糖}}\times 100\%$$

影响糊化率的主要因素有原料的粉碎粒度、加水比、预热温度和时间、蒸煮压力、温度和时间以及循环排汽时间与次数等。

c. 糖化　在呈溶解状态的淀粉糊化醪液中，加入一定量的催化剂（糖化剂），将淀粉转变成可发酵性糖的过程。糖化剂主要有谷芽和曲两种，用固体表面培养的曲，称为麸曲；采用液体深层通风培养的曲，称为液体曲。图 47 为连续密闭式糖化罐示意图。

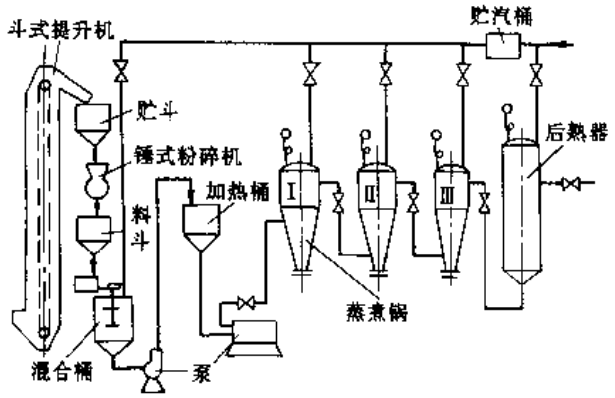


图 46 锅式连续蒸煮

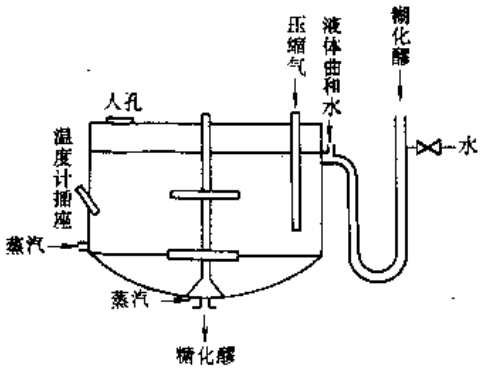


图 47 连续糖化罐

d. 发酵 在糖化后的醪液中加入酵母，使糖分转变成酒精和二氧化碳的过程，酒精发酵过程的反应式可表示为：

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{酶}} 2CH_3COCOOH+4H$$

$$2CH_3COCOOH \xrightarrow[\text{酶}]{\text{脱羧}} 2CH_3CHO+2CO_2$$

$$2CH_3CHO+4H \xrightarrow{\text{酶}} 2CH_3CH_2OH$$

总反应式 $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH_2OH+2CO_2$

在酒精发酵过程中，除主要产物乙醇和二氧化碳外，还产生40多种副产物，按它们的化学性质，主要是醇、醛、酸、酯四大类化学物质。图48为密闭式酒精发酵罐示意图。

e. 蒸馏 利用发酵成熟醪中各种化学组分挥发性不同的原理，将酒精完全从成熟醪中分离出来，得到高浓度酒精的过程。在工艺上，一般可分为单塔式蒸馏设备，双塔式、三塔式或多塔式蒸馏设备。图49为双塔式酒精连续精馏流程图。

4.4.5. 甜高粱茎秆制取酒精

甜高粱茎秆制取酒精过程主要由提汁、发酵、蒸馏3部分工艺组成。工艺过程主要是先利用压榨机将茎秆中

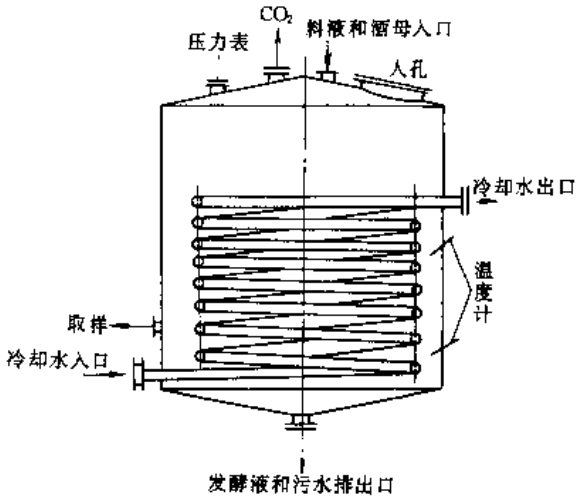


图 48 酒精发酵罐

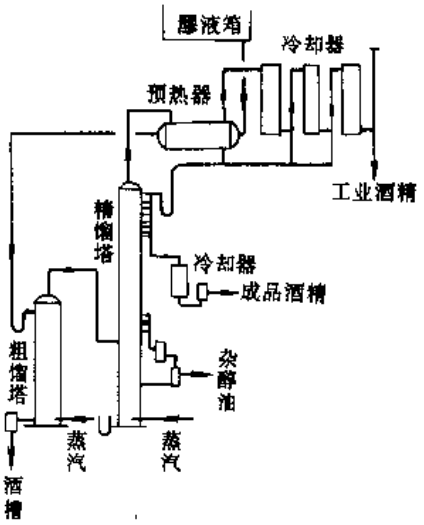


图 49 双塔式酒精连续精馏流程图

的汁液挤出来，经过滤、加热消毒、调节pH值后，选用单浓度间歇发酵、双浓度连续发酵或固定化酵母连续发酵等工艺进行汁液的发酵处理，再经双塔或三塔蒸馏，最后获得浓度为95%以上的酒精。

表36列出了不同收获期、几种不同甜高粱品种的茎秆产量、榨汁率、糖度、籽粒产量、酒精产量等指标。

由沈阳农业大学培育成功的沈农甜杂二号每亩（666.7m²）的茎秆产量约为3428kg，籽粒336kg，茎秆产酒精155L，茎秆和籽粒的酒精产量总和为267L。

由于酒精中含有35%的氧，因此燃烧时所需要的空气量相对汽油要少。酒精作为汽油机燃料时，其空燃比为9∶1，而汽油为14.9∶1，因而在发动机气缸中形成可燃混合气的热值略高于汽油，二者单位汽缸工作容积的功率就基本相等。另外，酒精的热爆性好，许用压缩比可达13～14，但酒精的十六烷值较低，故作为柴油机的代用燃料难以压燃着火。

表 36　不同收获的甜高粱鲜茎产量、榨汁率、糖度、籽粒产量和酒精产量

指标 \ 项目	收获期 月·日	Keller	Wray	623Rio	沈农甜杂二号	Rio	平均数
鲜茎重,kg/亩	9.18	2881.0	2967.0	3325.0	3325.0	2710.5	2826.7
	9.28	3096.5	3110.0	2342.0	3427.5	2818.5	2958.9
	10.7	3296.0	3323.0	2834.5	3473.5	3160.0	3217.5
榨汁率	9.18	0.44	0.59	0.55	0.55	0.54	0.53
	9.28	0.64	0.70	0.60	0.68	0.64	0.65
	10.7	0.62	0.65	0.62	0.65	0.59	0.63
糖度,°Bx	9.18	17.0	15.0	13.0	16.0	17.2	15.6
	9.28	17.8	15.8	15.3	16.0	17.4	16.6
	10.7	19.5	18.5	16.7	16.1	17.5	17.7
籽粒产量,kg/亩	9.28	109.5	96.0	298.5	336.0	155.0	199.0
	10.7	138.5	121.8	303.1	334.8	225.0	224.6
籽粒酒精产量,L/亩	9.28	36.5	32.0	94.5	112.0	51.7	
茎秆酒精产量,L/亩	9.28	156.3	145.1	82.8	155.4	140.0	
茎秆和籽粒酒精产量总和,L/亩	9.28	192.8	177.1	177.3	267.4	191.7	

注：Keller、Wray、623Rio 和 Rio 为由美国引进的甜高粱品种。

作为汽油机代用燃料，一种是将酒精掺入汽油中，酒精、汽油混燃，通常掺入酒精量为 15%～20%。如果是使用含水酒精，可不必对发动机作太大的改装，但主要难点是要解决含水酒精与汽油相分离的问题如果是采用无水酒精，则不存在分离问题，发动机的改装更为简单，但无水酒精价格较高。另一种方案是纯燃料酒精，这时需要对发动机进行较多的改动，如改变发动机的压缩比、对酒精燃料加温、改变供给燃料的量孔大小、调整点火时间等，旨在力求保持发动机的原有功率及其他使用性能。另外，酒精燃料对机件、管路、阀门、容器、橡胶制品等具有一定腐蚀作用，因此需要对有关零部件进行特殊防护或采用新材料。

酒精与汽油燃料的性能比较见表 37。

表 37　酒精与汽油燃料的性能比较

燃料	密度 (20℃) g/cm³	比热容 (20℃) kJ/(kg·℃)	沸点 ℃	汽化潜热 kJ/kg	热值 kJ/kg	辛烷值	亲水性
酒精	0.789	2.72	78.3	862	25100～29288	106～110	强
汽油	0.7～0.75	2.43		272			弱

4.4.6.　木材直接氢化液化

利用 CO 的还原性质使碳水化合物脱氧转化为碳氢化物的原理，将木材废料在一定的温度、压力下催化脱氧成烃类油的过程。其反应式为：

$$0.61\ (C_6H_{9.13}O_{4.33}) + 0.23CO + 0.08H_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{水}} H_2O + 0.64CO_2 + 0.53\ (C_6H_{6.93}O_{1.22})$$

木材液化的工艺过程是先将部分木材热解气化，利用木煤气中的 CO，加上水蒸汽，在高压反应釜中与粉碎的木材进行脱氧反应，反应温度约为 390℃，压力为 1～2.5MPa。催化剂为碱金属碳酸盐。产生的氢化油的发热量可达 35.544～41.816kJ/kg。不同催化剂和反应温度下液化结果见表 38。

表 38　不同催化剂和反应温度下木材液化结果

催化剂	反应压力 MPa	初压 MPa	最高压力 MPa	终压 MPa	反应得率 %	汽油可溶部分 %	丙酮可溶部分 %	水可溶部分 %
Na_2CO_3								
	250	2	10	2.5	98.7	0	43.7	13.3
	300	3	20	4.5	97.1	0	33.8	13.7
	350	4	25	6.1	98.3	35.7	0.6	9.3
K_2CO_3								
	300	2	16.5	3.0	96.2	0.5	39.2	10.3
	350	3	29	5.5	96.7	32.1	0.8	4.1
	250	4	25	4.5	98.0	0.1	40.8	13.4
NH_4OH								
	350	2	25	3.0	93.3	29.0	2.2	9.1
	250	3	11	3.1	85.3	0.1	13.7	17.9
	300	4	21	4.8	86.4	0.2	14.7	18.2

5.　开发前景

人类开发利用生物质能有悠久的历史，也将有辉煌的前景。它的主要特点是资源量大，又无穷尽；是转换太阳能为人类利用的最好形式；是人类不可没有的资源；是可以转换成多种形式并被广泛利用的能源；它的合理开发和综合利用是维护生态平衡的重要环节，因此生物质资源的合理开发和高效利用技术的研究与应用推广，将伴随人类的生存与发展进入高新技术领域。

5.1.　生物质在可再生能源的地位

能源与人口、粮食、环境一样成为当今世界面临的重大问题，随着世界人口增长和经济的发展，人类对能源的依赖不断增强，能源需求量也随之急剧增加。现阶段世界能源结构以矿物能源为主，矿物能源是不可再生能源，尽管随勘探和开采技术的发展，开发量会有所提高，但不可

能无限增加，其资源终将有枯竭之日。据专家预测，目前探明的矿物能源储藏量是有限的，石油全球储藏量仅能开采75年，天然气和煤的开采年限为150年和250年。人类不仅面临矿物能源枯竭的威胁，与之开发利用并生的环境问题也是当今的一大灾难，其程度不亚于能源危机。矿物能源燃烧过程中排放大量氮氧化物（NO_x）、二氧化硫、二氧化碳、一氧化碳、烟尘等污染物质，已造成严重的大气污染和水污染，导致诸如酸雨、臭氧层破坏，温室效应等全球性气候恶化。据统计资料表明，目前大气环境中76%的二氧化硫、88%的氮氧化物和66%的一氧化碳以及其他各种烟尘都来自燃烧矿物燃料。从长远能源供需和环境角度出发，必须寻找合适的替代能源以满足日益增长的能源需求，能源的发展应强调资源、生态、环境保护；能源结构宜建立在资源持久、可再生，开发利用无污染的稳定基础上。能源的发展受资源和环境的制约，现阶段除继续提高能源利用效率和减轻燃烧矿物燃料所造成的环境污染外，应大力发展新能源和可再生能源。据预测，到2010年新能源和可再生能源将发展到350Mt油当量（按生态情况可达750Mt油当量，油当量=41.87MJ/kg），到2020年将超过500Mt油当量（按生态情况可达1500Mt油当量），今后20～30年将是新能源和可再生能源飞跃时期[37]。在可再生能源中，生物质能资源是最丰富的，随地理位置和自然条件不同有不同的品种和类别，分布范围广。农作物秸秆、薪柴及有机废弃物属大量被利用的生物质资源。与传统的矿物能源相比，生物质能具有资源丰富，分布范围广，可再生和污染少的特点，生物质能是转化太阳能为人类的生存和发展利用的最好形式。目前世界能源消费的14%来源于生物质能，总量达55EJ。在中国生物质能利用量折合标准煤约260Mt（煤当量=29.3MJ/kg），占农村能源消费的70%。大多数发展中国家限于经济和技术水平，生物质在整个能源消费结构中占相当大的比例，大多数在40%以上。在非洲国家平均高达58%，在亚洲国家大多为42%。今后相当长的一段时期，生物质能仍将是发展中国家农村的主要能源。近年来随着人们环境意识的增强，燃用矿物燃料造成的环境污染日益受到重视。以矿物能源为主的发达国家也纷纷开发利用生物质能资源，美国计划到2000年将生物质能在全国能源的比例由现在的3%～5%提高到12%～20%。以美国、巴西为首的国家正在积极利用生物质能，采用发酵工程和酶工程等高新技术，将生物质转换成液态和气态燃料，已成功利用生物质制取酒精作为汽车燃料，采用木材及其废弃物、农业剩余物作为燃料发电，现已形成7300kW的生物质发电能力。中国生物质能主要有秸秆、薪柴、粪便三大资源，据估测中国年产生物质约5000Mt（干物质），其中年产薪量达90多Mt，秸秆600Mt，大量的有机废水都尚未得到充分利用，进一步合理开发利用生物质能，对缓解能源供应紧张状况，保护生态环境不受破坏有着十分重要的意义。

5.2. 生物质能利用的技术路线

生物质能传统的利用方式是直接燃烧，利用效率低，采用传统炉灶燃烧不充分，浪费严重，燃烧时释放出大量化学物质，其中不少是致癌物和粉尘。一些国家正在尽量减少生物质能作为直接燃料，而将其转换成二次能源和高品位燃料，以实现生物质能高效、低耗、多功能、无污染使用的目标。目前生物质能的开发利用主要有以下途径：改造低效炉灶；降低生物质用于直接燃烧的比例，大力发展沼气技术，尤其是建造集中沼气供气系统；开发利用生产酒精等清洁液体燃料技术，继续研制生物质气化、液化装置，形成适合不同用途的系列化产品和产业，实现生产自动化；提高生物质压制成型技术水平，改进设备性能，将生物质燃料逐步推向市场[38]。现阶段生物质利用的技术路线国内外大同小异。

5.2.1. 推广省柴灶

提高效率，降低能耗，推广省柴灶。在发展中国家农村大量使用传统炉灶，传统炉灶的效率一般只有10%～15%，近年来一些国家正在致力于改进、设计和生产多种高效低耗的省柴灶。中国省柴灶研究方面取得了很大进步，省柴灶发展很快，全国已建立了4批省柴灶试点县，据1994年统计资料，全国推广省柴灶已形成节能能力，年节省标准煤约35.48Mt。与传统炉灶相比，省柴灶热效率提高1～2倍，节省燃料⅓～½，其热效率达30%以上，最高可达50%。

5.2.2. 生物能转换

生物质直接用于燃烧，即使采用省柴灶，其排放的化学物质中，仍有不少危害健康的化学污染物。通过热化学和生物化学转换技术，将生物质能转换成二次能源和高品位能源，对生物质能进行深加工，使之成为高效的固态、气态和液态燃料，提高了效率，提供了方便，减少利用过程中的环境污染。目前前景较好的生物质转换技术逐渐成熟。

（1）生化转换技术　即用微生物发酵方法。将生物质转换成高品位燃料。主要分两类，一类是通过沼气发酵装置即厌氧消化法，利用秸秆、畜禽粪便及有机废弃物等为原料，制取沼气；另一类是以甘蔗渣、玉米、纤维素、半纤维素等为原料，采用发酵工程和酶工程技术，制取酒精、甲醇等液体燃料[39]。

a. 发展沼气技术　沼气工程不仅能够提供能源，而且能够提供有机肥料和饲料，保护生态环境，不论是发达国家还是发展中国家都竞相以各种途径开发沼气。目前世界上已有60多个国家正从事沼气开发利用。沼气是发展中国家利用生物质能普遍采用的方式，尤以中国和印

度发展最快。现阶段沼气技术主要有两大类型：以提供用户用能为主，同时兼顾积肥和环境卫生为目的的户用沼气池，多为廉价的小型池，采用的发酵原料一般以作物秸秆、人畜粪便等农业废弃物为主；沼气池建设以处理废弃物减轻污染、保护环境为目的，综合开发利用生物质资源，以规模较大和技术水平较高的大中型沼气池为主，原料采用农场和农副产品加工废弃物、生活污水、有机垃圾等。

b. 采用发酵工艺制取酒精、甲醇等清洁液体燃料

可在汽车、拖拉机等移动式动力机械中作为替代能源，许多国家都很重视开发液态燃料。当前开发利用的主要是酒精，其次是甲醇、植物油等。早期生物质液化的原料来自粮食作物，近年来美国、巴西、前苏联、英国、法国、日本等一些国家已开始采用自然界大量存在的纤维素、半纤维素作原料，利用生物工程技术制取酒精。因为生物质含有大量纤维素没有被很好利用，所以从长远观点看，利用生物质制取酒精燃料的前途十分广阔。

(2) 化学转换技术　常用的有气化法、热分解法和有机溶剂提取法。生物质气化法是使固态生物质在高温与催化剂作用下反应而得到气体燃料的方法，常采用煤气发生炉和生物质气化炉。植物类的生物质能在缺氧条件下高温热解，产生的以一氧化碳为主要成分的气体燃料燃烧充分，污染少，控制容易。生物质气化的原料采用木材及其剩余物和有机废弃物，此法适于含水少的生物质。近年来生物质气化技术发展较快，已开始将煤的气化成熟技术引进到生物质气化方面，使生物质气化技术应用提高了层次。目前生物质气化的应用范围也在日益扩大，不仅用作干燥和取暖，而且还作为民用燃料或发电。

热分解法是使固体在隔绝空气的条件下加热分解，制取液态燃料和固态燃料。常用的有木材干馏，利用该法可制取木炭和甲醇。有机溶剂提取法是将生物质粉碎后，用苯、丙酮等有机溶剂进行提取，并通入蒸汽进行分离，这种方法常用于从含油量较高的生物质中提取碳氢化合物和油脂。近年来一些国家致力于寻找和培育可以从其机体中直接取得或提炼类似石油的能源植物，如希得蒙木、香胶树、汉加树以及大戟属植物等。

(3) 生物质的高效固态转化　生物质能源由于其结构松散，容重小，体积大，热值低，而且形状各异，炉形很难适应，限制了其使用范围。近年来通过将生物质压缩加工为成型燃料，以提高生物质的利用率和使用范围。成型燃料与原生物质相比，容重增加，形状规则，使用方便，使用过程中清洁少污染。生物质物料固态转化的原料可采用零星的木质燃料、草质燃料、农牧业及加工业的有机剩余物和废弃物。其加工程序是通过粉碎，然后加粘合剂（或不加粘合剂）、加热（或不加热），也可加入一定比例的粉煤，经过特制的机械压制成块状、颗粒状或长条状。目前一些科学家正致力于开发研究第三代生物质燃料，一类是生物质类的化学固态燃料，通过将生物质废弃物碳化或粉碎，加入其他化学物质压制成型；另一类为六亚甲基四胺固态燃料，主要工艺是将醇经过氧化与脱氢后的液氨作用制得，使用能源载体工程技术将其转化成固态生物质后压缩成型。第三代固态燃料的热值高于煤炭，燃烧较完全，满足生物质低污染使用的要求。

5.3. 生物质能利用与环保

人类开发利用能源的同时，也对自身所赖以生存的环境造成了严重的破坏，如何合理开发利用能源，改善生存环境，已成为当今世界所共同面临的严峻挑战。生物质资源本身是构成人类生态环境的重要因素，同时生物质的循环是影响环境转换机制的重要条件之一。在发展中国家，生物质资源是农村消费的主要能源。由于不合理的开发利用，过度采伐林木，降低森林蓄积量，使植被遭到破坏，加剧森林的退化，加重了水土流失；同时大量使用秸秆和畜粪作为燃料，导致有机物质不能归还农田，使土壤有机质减少，土壤退化。目前世界上各种有机废弃物大量增加，采用焚烧、填埋等物理化学方法进行处理，产生的烟尘和有毒的化学物质造成了区域性的大气污染。因此合理并有效利用生物质能，不仅关系到农村经济的发展和人民生活的提高，也关系到土地、自然生态的平衡和生态环境的改善。合理开发薪炭林，不仅可提供获取热能所需的生物质资源，而且可以提高森林覆盖率，调节气候，涵养水源，减少水土流失。农业剩余物和废弃物不仅是重要的生物质能，同时也是农田有机肥的重要来源。植物是生态系统中的生产者，它们吸收大自然阳光和土壤的养分而生长，提供给生态系统中的消费者、分解者，对物质流和能量流的相对稳定起着举足轻重的作用。人们对生物质的消费，应当看作是对生态系统中生产者的消费，过量的焚烧，势必影响生物质能与自然和生态环境的关系，破坏生态平衡，影响生物质农业与生态环境的协调发展。

5.3.1. 生物质资源利用的环境影响评价

生物质能是许多国家农村消费的传统能源。生物质资源开发利用对环境的影响主要表现在两个方面。

(1) 对生态系统的影响　薪炭林、灌木、杂草等都是生态系统中的生产者，是系统中物质流和能量流的主要因素，过度采伐，破坏植被和草原，势必破坏生态平衡，而作为秸秆、畜粪是农田有机物质的主要来源，是土壤团粒结构的促进剂，如果利用不当会使有机质不能还田，从而导致土壤退化。

(2) 生物质燃烧对大气环境的污染　生物质能是一种比较清洁的燃料，燃烧时排放的污染物较矿物能源低，但也会放出一氧化碳等大气污染物，在燃烧不充分时释放大量烟尘和颗粒物，如木质燃料未完全燃烧会释放出

一百多种化学物质，其中许多是粉尘和致癌物。

生物质资源是生态系统中的一个组成部分，它与环境其他要素之间相互联系，相互制约，构成了复杂的动态有机体系，在开发利用生物质资源过程中对环境的影响有两类，一类是原发性影响，即开发利用中的直接结果；另一类是继发性影响，继发性影响时间长，波及的范围大，而且往往是不可逆的，因此生物质开发利用的环境影响评价是必要的。在环境影响评价中，评价要素的选择是环境影响评价中的重要一环，关系到环境影响评价工作是否抓住了主要环境问题和主要污染因子[40,41]。鉴于生物质资源开发利用的特点，其开发利用的环境影响评价宜侧重于对生态系统及系统内部结构和大气环境产生的影响进行评价，评价要素依照选择要素的原则确定。选择评价要素时从以下几个方面考虑：

(a)是直接以下还是间接影响；(b)是长期以下还是短期影响；(c)是可恢复影响还是不可恢复影响；(d)影响的范围与深度；(e)是简单影响还是复杂影响，及影响累积特性。

生物质资源是可再生资源，本身是构成生态系统的组成部分，其开发利用的环境影响评价应以生态环境影响评价作为评价重点，从环境效益、经济效益和社会效益3个方面进行综合分析，原则上以经济效益服从生态环境效益，应从环境角度提出生物质资源的开发可能和开发程度。

5.3.2. 生物质能开发利用与持续农业

随着人口的增长和人民生活水平的不断提高，对粮食和农副产品的需求相应增加，但大量的化肥和农药的使用、毁林开荒、破坏性耕作方式和滥用土地，导致农田土质退化，水土流失及盐碱化、沙漠化和生物质资源减少等不良后果，严重影响农业长期发展的基础。在此情况下，世界各国提出了以“持续发展”为特征的持续农业。持续农业是指对自然条件具有一定的承受能力，具有相对的稳定性，能够稳定增加其生产率的农业。发展持续农业，必须在进行农业生产的同时，注意维护和重建农业长期发展的基础，如保护森林和土地资源，防止水土流失；增加土壤有机质，提高土壤肥力，避免土壤退化；协调好农业生产和环境保护的关系，使农业生产进入资源—商品—资源的良性循环，以保证农业持续稳定发展。合理地开发利用生物质资源将为农业的持续发展提供保障。合理利用薪炭林资源，将起到增加森林植被覆盖率，涵养水源，保持水土，减少地表径流量，调节河流流量，减少洪涝灾害的作用。在多风沙地区森林植被可防风固沙，构成农田的防风固沙屏障。秸秆和畜禽粪便是农田主要的有机肥源，如采用以沼气为中心的生物质利用方式，可以促进有机物质在农业系统中的再循环，提高土壤的有机质，改善土壤结构，形成无机养分和有机物质在农田生态系统中的良性循环，保证农村有机废弃物的多层次利用，从根本上改变采能方式和肥料结构，保持农业生态平衡，从而保证农业持续稳定发展。因此生物质资源的开发利用与持续农业的发展密切相关，创造良性生态环境是持续农业发展的基础。

参考文献

[1] 王孟杰，“中国生物质能开发利用”，中国能源导报，50(1997)。

[2] 高尚武、马文元主编，《中国主要能源树种》，45页，82页，中国林业出版社，北京，1990年。

[3] 鲁楠主编，《农村能源概论》，第三章，第一节，农业出版社，北京，1996年。

[4] 陶鼎来主编，《中国农业百科全书·农业工程卷》，282页，农业出版社，北京，1994年。

[5] 农业部环能司，“农村能源统计汇总表”，载于《统计年报》，8～11页，北京，1994年12月（内部发行）。

[6] Netherlands Agency for Energy and Environment.“The Feasibility of Biomass Production for The Netherlands Energy Economy”, p. 48, Netherlands, 1992.5.

[7] 郝兰洲主编，《农业工程手册》，第3册，145页，农业出版社，北京，1994年。

[8] 户苅义次主编，薛德榕译，《作物的光合作用与物质生产》，17页，科学出版社，北京，1979年。

[9] 高尚武、马文元主编，《森林能源研究》，57页，中国科技出版社，北京，1991年。

[10] 同[4]，195页。

[11] 胡成春等主编，《中国生物质能技术研究与开发》，158页，中国科技出版社，北京，1992年。

[12] 吴湘淦主编，《农村能源》，124页，农业出版社，北京，1988年。

[13] 陈守钜主编，《经济水生植物》，87页，农业出版社，北京，1982年。

[14] 鲍云樵主编，《世界能源博览》，281页，中国能源研究会，北京，1991年。

[15] 邓可蕴主编，《农村能源实用技术》，8页，科技出版社，北京，1993年。

[16] 上海能源研究会主编，《能源技术手册》，下册，240～270页，上海科学技术出版社，上海，1989年。

[17] 同[4]，158页。

[18] 农牧渔业部主编，《省柴节煤炉灶图册》，32页，33页，中国林业出版社出版，北京，1987年。

[19] 王孟杰等主编，《中国省柴灶图册》，1册，6页；2册，21页；联合国粮农组织，北京，1986年，1993年。

[20] 李国建等编，《环境工程治理技术丛书·城市垃圾处理与处置》，24页，75页，中国环境科学出版社，北京，1992年。

[21] 李鸿缙，“将要大显身手的生物质能”，能源工程，(3)，44(1994)。

[22] 王孟杰等，“中国稻壳与其他生物质气化技术”，载于

《能源资源农业废弃物》，61 页，联合国亚太经社会，纽约，1991 年。

[23] 高光声，“生物质热解气化”，载于《农业百科全书》，384 页，农业出版社，北京，1994 年。

[24] 徐冰燕，“固体生物质的气化”，载于《世界生物质能会议报告》亚特兰大，美国，1980 年 4 月。

[25] Palz, W., Grassi, G. (eds), “Proceedings of the Workshop on Biomass Pilot Project on Methanol Production and Algae”, p. 16, D. Reidei Publishing Company, Burssels, 1981.

[26] 拉里 L. 安德森等著，白怡然等译，《废物与燃料》，51 页，科技文献出版社，北京，1984 年。

[27] Brown, M. D. et al., “Catalysts for Gasification of Biomass”in “Biotechnogy and Bioengineeing Symp.”, p. 14, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

[28] 同 [4]，556 页。

[29] 徐曾符编，《沼气工艺学》，8 页，农业出版社，北京，1981 年。

[30] 何康主编，《中国沼气十年》，22 页，中国科学技术出版社，北京，1990 年。

[31] 同 [11]，43 页。

[32] G. Lettinga 著，晏荆青译，“以生物滞留能力为基础的厌氧废水处理”，载于《第四届国际厌氧学术会文集》，150 页，广州，1985 年。

[33] 吴唯民等，“厌氧颗粒污泥的形成及其特性的试验研究”，载于《第四届国际厌氧学术会文集》，182 页，广州，1985 年。

[34] M. Bregoli, V. Pozzi, A. Viglia 等著，晏荆青译，“厌氧过滤器在大规模工业中的应用”，载于《第四届国际厌氧学术会议文集》，194 页，广州，1985 年。

[35] 刘丽珊主编，《中国沼气卫生与环保》，78 页，80 页，南京大学出版社，南京，1990 年。

[36] 万仁新主编，《生物质能工程》，121 页，农业出版社，北京，1995 年。

[37] 杨世基，“世界农村能源发展战略研究”，农村情报研究，(1986)。

[38] 杨世基，“我国农村能源的现有水平和发展趋势”，农业工程学报，(2)，(1988)。

[39] 朱世伟，《农村能源发展与高新技术应用研究》，中国科技出版社，北京，1991 年。

[40] Vrba, J., Moldan, B., 黄振管译，“自然资源的综合利用与地球环境”，环境科技，(1)，(1991)。

[41] Hollick, M. “Environmental Impact Assessment: An International Evaluation”, vol. 10, p. 157～178, Env. Management, 1986.

shengyufen

生育酚　Vitamin E；Tocopherol

见维生素。

shi'erwansuan

十二烷酸　Dodecanic Acid

见高级脂肪酸。

shiliuwan zhi

十六烷值　Cetane Number；Cetane Value；Cetane Ratio

见柴油。

shigao
石 膏 Gypsum

孙宝岐 武汉工业大学北京研究生部

1. **概述** …… 563
2. **种类及组成** …… 564
2.1. 生石膏 …… 564
2.2. 硬石膏 …… 564
2.3. 熟石膏 …… 564
2.4. 人造石膏 …… 564
3. **物理化学性质及工艺性能** …… 564
3.1. 生石膏 …… 564
3.2. 硬石膏 …… 564
3.3. 熟石膏 …… 564
4. **熟石膏的生产工艺** …… 565
4.1. 石膏煅烧前的处理 …… 565
4.2. 生石膏煅烧脱水的基本原理 …… 565
4.3. 生石膏的煅烧方法 …… 565
4.3.1. 干法煅烧 …… 565
4.3.2. 湿法煅烧 …… 567
4.4. 熟石膏烧成后的处理 …… 568
4.5. 环保除尘 …… 568
5. **产品标准及分析测试方法** …… 568
5.1. 产品标准 …… 568
5.1.1. 中国石膏产品标准 …… 568
5.1.2. 国外石膏产品标准 …… 569
5.2. 化学分析方法 …… 570
6. **石膏制品** …… 570
6.1. 熟石膏水化硬化机理 …… 570
6.2. 熟石膏板 …… 570
6.3. 熟石膏砌块 …… 571
7. **经济概况** …… 571
7.1. 生产现状 …… 571
7.2. 消费结构 …… 572
7.3. 贸易状况 …… 572
8. **用途** …… 572
8.1. 生石膏和硬石膏的应用 …… 572
8.1.1. 在水泥生产中的应用 …… 572
8.1.2. 在化学工业中的应用 …… 572
8.1.3. 在农业上的应用 …… 572
8.1.4. 在填料、涂料工业中的应用 …… 572
8.1.5. 在食品工业中的应用 …… 572
8.1.6. 其他工业应用 …… 573
8.2. 熟石膏的应用 …… 573
8.2.1. 在建筑业中的应用 …… 573
8.2.2. 在陶瓷工业中的应用 …… 573
8.2.3. 在铸造工业中的应用 …… 573
8.2.4. 在医学上的应用 …… 573
参考文献 …… 573

1. 概 述

石膏是一种含硫酸钙的矿物。人类很早以前就开始使用石膏，并把它与石灰和烧结粘土一起并称为最古老的三大建筑材料。公元前2800年建造的埃及大金字塔，就是古代人类在建筑上使用熟石膏的证明之一。公元前1500年用雪花石膏雕刻成的埃及著名的狮身人面像，至今仍具有神奇的魅力。

随着近代工业和技术的发展，石膏逐渐成为一种优质的建筑材料，并在其他各工业领域也得到广泛应用。特别是从20世纪80年代以来，随着石膏板工业的发展，石膏材料所具有的质轻、抗震、隔音、吸湿、不燃等特殊性能日益受到人们重视，使其成为现代建筑的主要装饰、装修材料。

中国石膏资源丰富，储量居世界首位。中国的石膏产品产量近年来增长很快，目前仅次于美国而位居世界第二位。另外，作为化学工业副产品的人造石膏，在建筑和其他领域中也得到应用。

2. 种类及组成[1~3]

石膏在自然界中以两种稳定状态存在：一种是含两个结晶水的硫酸钙矿物，叫二水石膏，也就是通常所说的石膏（或称生石膏）；另一种是不含结晶水的无水硫酸钙矿物，叫硬石膏（或称无水石膏）。除了天然石膏矿物外，还有一种人造石膏，它是化工过程中作为副产品或废渣而生成的硫酸钙。

2.1. 生石膏

生石膏的分子式为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，理论上含 CaO 32.5%，SO_3 46.6%，H_2O 20.9%。由于形成的条件不同，天然产出的石膏常含有 SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3、MgO 等杂质。

生石膏按其产出形状可分为透石膏（也称透明石膏）、纤维石膏、雪花石膏、普通石膏和土状石膏5种。

2.2. 硬石膏

硬石膏的分子式为 $CaSO_4$，理论上含 CaO 41.2%，SO_3 58.8%。硬石膏在自然界中常与生石膏共生，且常含有一定量的 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO 等杂质。

硬石膏按产出形状分为块状硬石膏、泥质硬石膏、碳酸盐质硬石膏、白云质硬石膏、石膏质硬石膏等。

2.3. 熟石膏

熟石膏是生石膏经过适当加热煅烧、脱去部分或全部结晶水而形成的产物。脱去全部结晶水后的产物即为硬石膏；脱去部分结晶水后生成的介于生石膏与硬石膏之间不同水化形态的过渡产物（$CaSO_4 \cdot xH_2O$，$x<2$）中，比较稳定的形式是半水石膏，其化学式为 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$。通常所说的熟石膏即是指这种半水石膏。

熟石膏因煅烧条件不同而分为两种：一种称为 α 型半水石膏，亦称高强石膏；另一种称为 β 型半水石膏，亦称建筑石膏、巴黎石膏。

2.4. 人造石膏

人造石膏是化工生产过程中生成的二水石膏，又称为化学石膏或废石膏。它主要包括用硫酸分解磷矿石生产磷酸或磷肥过程中形成的磷石膏、分解萤石生产氢氟酸过程中形成的无水氟石膏、分解硼矿生产硼酸过程中形成的硼石膏、分解钛铁矿生产 TiO_2 的副产品钛石膏、生产柠檬酸和酒石酸的副产品柠檬石膏以及钠石膏、硫石膏、盐石膏等，还有烟气脱硫时形成的合成石膏及废石膏制品再加工利用的再生石膏等。因为它们都是副产品或废渣，所以往往含有较多的各种各样杂质，其中有些会影响到它们的利用。

3. 物理化学性质及工艺性能

3.1. 生石膏[4,5]

（1）性质　生石膏颜色通常为白色，成晶体者常为无色透明，有时因含各种杂质而呈灰、褐、灰黄、肉红、黑色等，条痕为白色。石膏属单斜晶系，结晶体由于(010)面发达而常成板状；集合体一般呈纤维状、叶片状、针状、致密块状等，常有燕尾形双晶。解理面呈玻璃光泽或珍珠光泽，纤维状呈丝绢光泽。莫氏硬度1.5～2，密度为2.31～2.33g/cm³，性脆，溶于盐酸不起泡，常温水中溶解度较小，加热后的溶解度为2.5%～3%。

不同产状的天然生石膏具有如下特征。

透石膏：无色透明，有时略带淡红色，呈玻璃光泽。

纤维石膏：纤维状晶体结合体，乳白色，有时略带蜡黄色和淡红色，丝绢光泽。

雪花石膏：又称为结晶石膏，细粒状集合块体，白色，半透明。

普通石膏：致密块状集合体，常含杂质。

土状石膏：又称为粘土质石膏，呈土状，柔软。

（2）工艺性能　天然石膏突出的工艺特性是在加温煅烧过程中，不同温度下产生具有不同特性的产物。当煅烧温度为65～70℃时，生石膏开始脱水变为半水石膏；继续加热到200℃以内，石膏逐渐脱水，从半水石膏部分变为无水石膏，但与水接触时很快又凝结为二水石膏；温度超过200℃时，这种凝结变慢；在200～300℃时，主要生成无水石膏，凝结更慢，但凝后强度高；300～450℃时的产物为无水石膏，虽凝结较快，但强度较低；在450～700℃之间，化学成分虽未变，但产生一种叫烧死石膏的新变种，它极难溶于水，遇水也不凝结，没有强度；继续加热到800℃时，生成的无水石膏缓慢凝结并硬化；在800～1000℃时，硫酸钙部分分解生成游离石灰（CaO），成为极有价值的普通高温煅烧石膏；继续加热到1000℃以上，游离石灰增加，生成快速凝结的煅烧石膏。

3.2. 硬石膏[1]

硬石膏通常为白色，成晶体者为无色透明，混有杂质时呈浅蓝、浅灰或浅绿色，条痕为白色。呈珍珠光泽或玻璃光泽。莫氏硬度3～3.5，密度2.9～3.1g/cm³，溶于水的程度较生石膏差，但在空气中易吸收水分变为二水石膏，同时体积增大1/3。无水石膏属斜方晶系，晶体呈板状或柱状，但较少见。普通多为块状、粒状及纤维状。

3.3. 熟石膏[3,6]

石膏最主要的性质是硫酸钙不仅容易失去结晶水，而且容易得到结晶水。熟石膏浆体具有很大的可塑性、易成型性、凝结时间的可调节性、硬化后的高强性和轻微的

膨胀性。另外，由于熟石膏构件含有结晶水，又使它具有防火性能。除此之外，熟石膏制品还具有良好的装饰和美学性能、易施工性能（可钉、锯、镶嵌、砌筑等）、隔音性能、隔热性能［凝结的熟石膏热导率 $\lambda=0.26\sim0.35$W/(m·℃)］和室内空气湿度调节性能等。

4. 熟石膏的生产工艺

4.1. 石膏煅烧前的处理[1]

(1) 贮存　生石膏开采后进入贮场或贮仓存贮，以保证稳定地向石膏煅烧工艺生产线供料。另外，还可以利用贮存这一环节进行配矿，以便使供应给生产线的矿石质量均一。

(2) 破碎　石膏煅烧工艺的给料粒度一般要求在25mm以下，采出的矿石需要经过2～3段破碎才能达到这一要求。石膏破碎常用的设备有颚式破碎机、圆锥破碎机、反击式破碎机、辊式破碎机、锤式破碎机等。

4.2. 生石膏煅烧脱水的基本原理[1]

生石膏在煅烧过程中，随着温度升高可依次生成半水石膏、无水石膏和高温无水石膏等。半水石膏可分为α型和β型两种。无水石膏可分为Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型。Ⅰ型无水石膏（或高温无水石膏）是在1200℃左右烧成；Ⅱ型无水石膏（或不溶无水石膏、过烧石膏）是在300～700℃下烧成，结晶形态与天然无水石膏相同；Ⅲ型无水石膏（可溶无水石膏）是半水石膏和Ⅱ型无水石膏之间的过渡产物，很难形成Ⅲ型无水石膏纯晶体。在实际应用中，Ⅲ型只是熟石膏水化的催化剂，因其不稳定，亲水性强，即使在潮湿的空气中也能吸水变为半水石膏。

α型半水石膏和β型半水石膏虽都由二水石膏煅烧而成，但因煅烧条件不一样，二者的水化硬体在力学性能上差别很大。α型半水石膏是在压力高于0.1MPa、温度高于100℃的条件下使生石膏脱水，从液相中再结晶出半水石膏；而β型半水石膏是在常压下及温度180～200℃条件下使生石膏脱水，从蒸汽中得到的晶体。α型晶体比较密实，凝后强度较高（α型干燥强度：抗拉6.86MPa，抗压54.88MPa；β型干燥强度：抗拉1.37MPa，抗压5.49MPa），而且煅烧前的二水石膏越密实，越易得到高强度的α型半水石膏。

4.3. 生石膏的煅烧方法[1,7]

生石膏的煅烧工艺分为干法和湿法两种。干法煅烧是在常压下（或水蒸气低分压下）对生石膏加热脱水，并随温度不同而生成β型半水石膏、Ⅱ型无水石膏或过烧石膏。这种产品是建筑中常用的熟石膏、浇注石膏或预制品石膏。湿法煅烧是在高压釜中的水蒸气压下，或在常压下沸点高于100℃的盐溶液中对生石膏进行加热处理，产品为α型半水石膏，可用作浇注的特种石膏基础材料。该工艺也可用于处理磷石膏。

4.3.1. 干法煅烧

4.3.1.1. 工艺及流程　生石膏干法煅烧工艺流程见图1。生石膏从采场运来后先经过贮存和精选，以保证给料连续和质量稳定。给料经过一级破碎（颚式破碎机）至8cm以下，再经二级破碎（锤式破碎机）至2cm以下，然后经斗式提升机给入煅烧窑中煅烧。通过控制窑的温度，可分别生产β型半水石膏、无水石膏及过烧石膏。

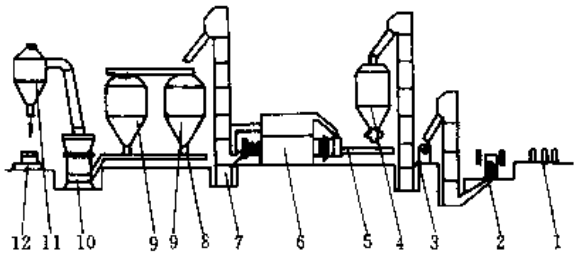


图1　石膏干法煅烧生产工艺流程

1—原料；2—颚式破碎机；3—锤式破碎机；4—生料仓；5—运输机；6—回转窑；7—斗式提升机；8—运输机；9—熟料仓；10—摆式粉碎机；11—熟石膏粉；12—装袋

4.3.1.2. 常用设备　石膏干法煅烧设备分为直接煅烧窑和间接煅烧窑两类。直接煅烧窑是将生石膏与来自热风炉的热气体直接接触从而脱水；间接煅烧窑则是由一个热表面（钢板、热元件等）提供生石膏脱水所需的热量，可以避免燃料中有色杂质污染产品，但热交换差，煅烧时间长，烧成的熟石膏反应活性低。

(1) 直接煅烧设备

回转窑　回转窑是目前最常用的煅烧设备。它可分为逆流式和顺流式两种。逆流式是在一个稍微倾斜的转动筒体中，从一端给入生石膏，另一端送入热空气，石膏与热气以逆流方式进行热交换。这种窑的窑尾设有一个石膏喂料箱和气体排出口，窑头设有熟石膏卸料箱和热风炉（见图2）。由于生石膏入窑处温度低（160～220℃），所以开始经受的热负荷较弱，煅烧过程逐渐完成。石膏在这种窑中煅烧所需时间约为15min。顺流式回转窑与逆流式构造相似，只是生石膏与热气流从同一端给入窑内，热气与物料向同一方向运行，给料口温度高，故物料一入窑即受到强热负荷作用。顺流式的优点是烧成品、尾气和窑灰在同一端排出，便于回收窑灰，并直接混入熟石膏内。

粉磨煅烧一体化装置[8]　这是一种可以在同一台设备中实现生石膏粉磨和煅烧的设备。如德国的Petter振动磨、轮式打击磨，法国的高温风扫磨，英国的步拉格磨

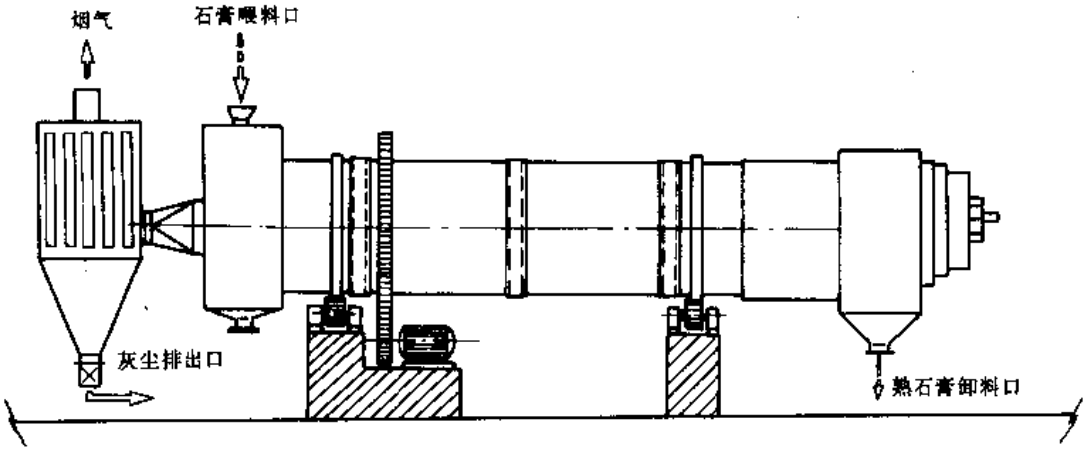


图2 逆流式回转窑原理图

等。其原理是将热气体送入装有研磨体或反击锤的磨机中，在烘干的同时，借助风力吹送已磨好的物料。当用于煅烧石膏时，将粒度为25～80mm以下的生石膏给入磨机中，在研磨和热气的双重作用下，几秒钟内即可完成对石膏的粉磨和煅烧。热气体将细粉带出磨机，进入旋风选粉机，将细粉分出，热风返回循环管道。这种设备占地少，效率高。

闪蒸式煅烧装置 “闪蒸式煅烧”是使生石膏粉在与热气流接触的瞬间（约1s左右）被煅烧，在旋风器中回收熟石膏粉，见图3。由于煅烧极快，所以给料粒度要细（通常小于0.2mm），热气温度要高（600～800℃左右），才能保证充分的热交换。闪蒸煅烧产品为性能良好的可溶无水石膏，是直接煅烧生产中反应活性最大的熟石膏产品。这种装置尤其适合处理粒度极细的人造石膏。

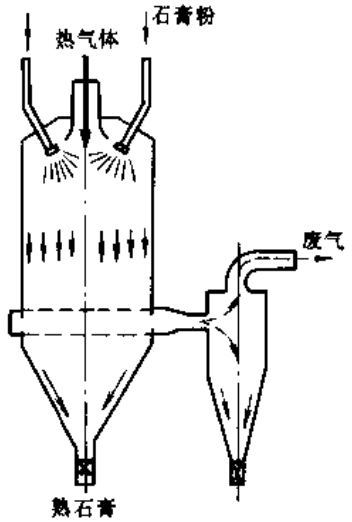


图3 闪蒸式煅烧装置原理图

(2) 间接煅烧设备

回转式煅烧炉 在类似于回转窑的筒体中，装有多根管道或其他热交换装置，使热流体（如燃烧气体、水蒸气、特种油等）在其中循环，使石膏粉在从筒体一端流向另一端过程中与其接触而脱水。

卧式煅烧炉 是将一圆筒或两端呈锥形的筒体在热气炉内旋转，用螺旋输送机或喷枪将石膏料粉从一端给入，与筒体进行热交换后，从另一端排出。如图4所示。

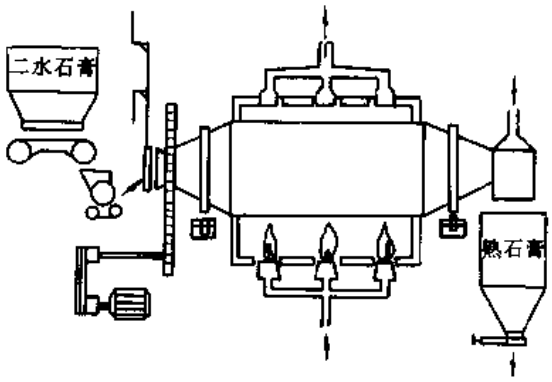


图4 卧式煅烧炉

立式煅烧炉[7] 是由一个带封底的立式筒体（内有搅拌装置）与封底下的燃烧炉组成，如图5所示。生石膏由上端给入，在筒内受热脱水，熟石膏由筒侧排出。间断作业时，物料在筒内煅烧时间为30～120min。

螺旋式沸腾煅烧炉 是在水平或倾斜放置的桶体内装有中空螺旋绞刀，绞刀空心内通入过热水蒸气或专用油等，石膏给入桶体内后，由于绞刀叶片旋转而向前推送物料，同时，与绞刀接触的石膏受热脱水，至排料端排出，如图6所示。

流化床式煅烧炉 是在长条形（也可圆形）炉体底部设有孔，炉下设有加热系统，热气体从炉底的空隙进入炉内，使生石膏料粉形成一个流态化床，石膏在流化状态下脱水，如图7所示。该炉无大的传动部件，故不需专门基础，给卸料不需专门密封。但要求给料要细，否则难以实

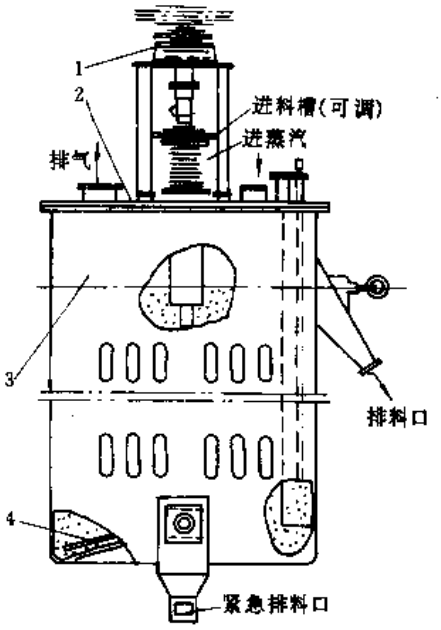


图 5　立式煅烧炉

1—传动装置；2—锅盖；3—锅体；4—搅拌装置

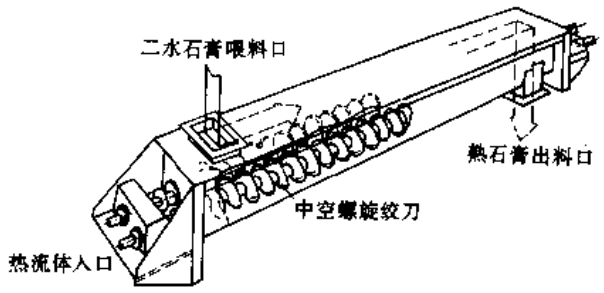


图 6　螺旋式沸腾煅烧炉

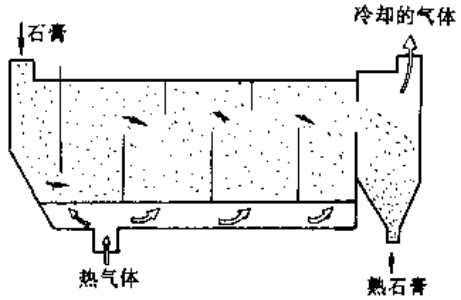


图 7　流化床式煅烧炉工作原理

现流态化而出现沉积。

4.3.2.　湿法煅烧

4.3.2.1.　工艺及流程[9,10]　目前湿法煅烧生产 α 半水石膏的方法主要有以下 3 种。

(1) 加压水蒸气法　将生石膏粉碎，送入压力为 0.196～0.784MPa (2～8atm) 的高压釜中加热 1.5～10h，在常压下于 90～160℃干燥 3～9h 即得 α 半水石膏。该方法生产的产品质量好，但要求生石膏原矿要有致密结构。加压水蒸气法生产半水石膏的工艺流程见图 8。

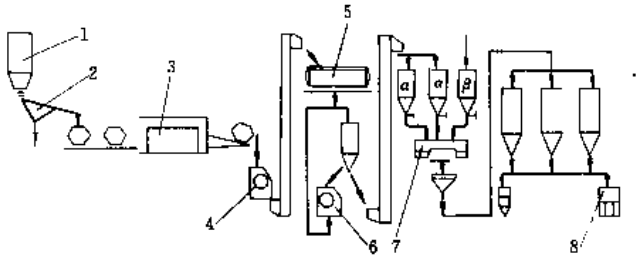


图 8　加压水蒸气法生产 α 半水石膏工艺流程

1—石膏原料仓；2—筛分机；3—卧式高压釜；4—预碎机；5—旋转式烘干机；6—二级粉碎；7—α 和 β 石膏混合；8—包装搬运

(2) 加压水溶液法　加压水溶液法生产工艺见图 9。生石膏粉碎后加水制成浆，加压加热至 0.196～0.49MPa (2～5atm)、120～140℃，并搅拌 1～3h，然后洗净、干燥，即得半水石膏。该过程要加入晶型转化剂 (琥珀酸、枸杞酸、棕榈酸、水溶蛋白质等，配成0.01%～0.02%的水溶液加入)，有助于生成板状至短柱状半水石膏。该法与加压水蒸气法不同的是原料必须为粉末状，其产品强度亦不如加压水蒸气法。

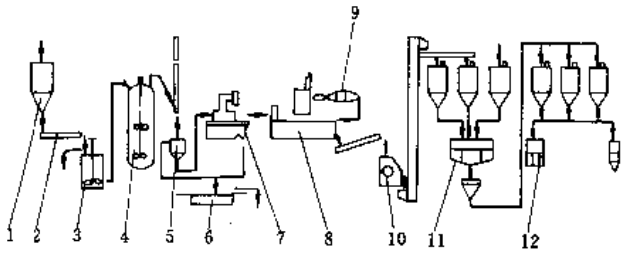


图 9　加压水溶液法生产半水石膏工艺流程

1—石膏粉料仓；2—计量器；3—料浆混料器；4—高压釜；5—甩干器；6—沉淀池；7—压力过滤器；8—干燥器；9—热气发生炉；10—细粉碎机；11—α 和 β 石膏混料器；12—包装机

(3) 盐溶液法　在含有 0.5%～0.1%的盐类 (硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐等) 溶液中，加入生石膏粉料，在常压及 115～120℃温度下煮熟，然后脱水、洗涤、烘干，即可得 α 半水石膏。该法多用于人造石膏 (如磷石膏) 的处理。

4.3.2.2.　设备

(1) 立式蒸压釜[1]　用于对石膏进行湿法煅烧的立式蒸压釜见图 10。将 40～50mm 生石膏从上部给入后，在密封状态下向釜内通入蒸汽。煅烧结束后减压并打开蒸压釜，向釜内送入干燥热气烘干 α 半水石膏，或直接从下部卸料后去另一装置烘干。

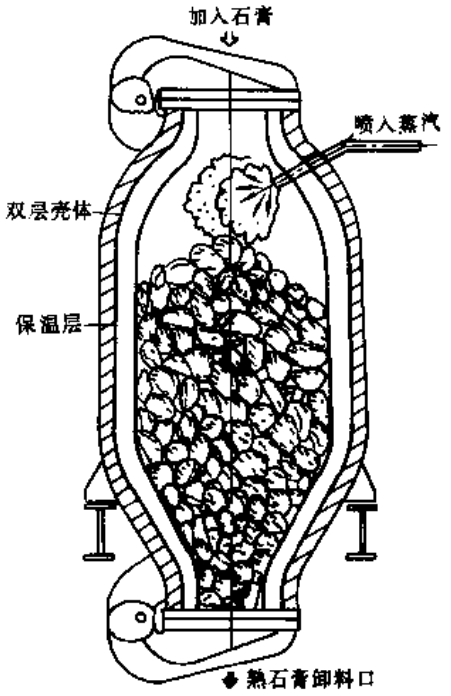


图10　立式蒸压釜

(2) 硫化罐　化学工业中常用的硫化罐，在中国一些厂矿有时也用来对石膏进行蒸压处理，生产α半水石膏。

4.4. 熟石膏烧成后的处理[1]

(1) 冷却　煅烧好的熟石膏出窑后进行冷却处理的目的有二：一是增强熟石膏的稳定性，使其在贮库存放时晶形不再转变；二是降温后便于后面的粉磨、包装等工序的操作。

熟石膏的冷却可以使用冷却机，也可以通过混入部分生石膏来冷却。冷却机通常是一个能通过冷空气的筒式热交换器，也可以是通入冷介质的螺旋式沸腾炉。有时也可用斗式提升机等运输设备来达到冷却的目的。

(2) 粉磨与混合　粉磨的目的是使熟石膏细度达到应用所要求的颗粒级配。粉磨多采用锤式磨、悬辊磨或棒磨，通常与筛分或风力分级系统形成闭路，以保证熟石膏粉细度。

混合是指在粉磨前向熟石膏中掺入其他物质（称为外加剂），以满足不同用途对石膏性质的要求。用于混合的设备分连续和间歇式两种，如叶轮式搅拌机、螺旋式搅拌机、滚筒式搅拌机等。

(3) 包装[11]　大部分熟石膏是用装袋机装入40kg袋内出售，目前多用聚丙烯纤维袋，内有一层牛皮纸用于密封。可用装袋机或人工过磅包装，也可以散装出售。

4.5. 环保除尘

石膏在干法煅烧及粉磨、包装等工序中，均会产生大量粉尘，尤其是干式煅烧窑排除的废气，需经除尘器除尘后才能排入大气。

石膏煅烧厂所用除尘器种类较多。对于产量较小、废气温度较低的生产线，多使用布袋（棉布、合成纤维布或玻璃纤维布等）除尘器；对于产量较高、废气温度高的生产线多使用静电除尘器。

5. 产品标准及分析测试方法

5.1. 产品标准

5.1.1. 中国石膏产品标准[12]

(1) 生石膏和硬石膏　中国用于水泥中的石膏和硬石膏的国家标准(GB 5483—85)中，将石膏和硬石膏按其品位分为3个等级(见表1)，并规定不得含有有害于水泥性能的杂质和混入外来夹杂物，要求附着水不得超过4%。

表1　用于水泥中的石膏和硬石膏国家标准 (GB 5483—85)

等　级	石　膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) %≥	硬石膏 ($CaSO_4+CaSO_4 \cdot 2H_2O$) %≥
一　级	80	80
二　级	70	70
三　级	60	60

中国建筑材料工业部制订的部颁标准 (JC 16—82)中，将石膏和硬石膏矿石的品级按不同用途进行划分(见表2)，并规定石膏矿石块度不大于500mm，石膏附着水含量不超过5%。

表2　石膏矿石部颁标准 (JC 16—82)

等级	矿物成分，%≥		结晶水含量，%≥	主　要　用　途	
	A型	B型			
	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O+CaSO_4$	H_2O		
1	95		19.88	医用，食用，艺术品	模型
2	85		17.79	建筑制品	
3	75		15.70		
		75	13.35	水泥缓凝组分	农用含硫肥料
4	65		13.60		
		65	11.96		
5	55		11.51		
		55	10.56		

(2) 熟石膏[5]　中国有关部门对 α 半水石膏、β 半水石膏、多项石膏(含 β 半水石膏、少量二水石膏及部分无水石膏)的主要理化指标要求见表 3。

表 3　熟石膏粉理化指标

石膏种类	半水石膏	半水石膏	半水石膏	多项石膏
脱水设备	转窑	炒锅	高压釜	传输窑
细度(0.2mm 筛余),%	1.0	3.3	0	36.6
结晶水,%	4.1	5.6	6.2	0.8
撒粉量,g 石膏/100g 水	137	156	263	167
初凝时间,min	13	9	10	6
终凝时间,min	28	22	22	35
干燥抗折强度,MPa	4.8	5.2	12.3	5.1
干燥抗压强度,MPa	11.2	14.0	40.4	15.5
干燥硬度,MPa	19.1	26.8	92.0	25.9
干燥密度,kg/m³	1069	1133	1602	1225

5.1.2.　国外石膏产品标准[13]

(1) 生石膏　国际标准化组织提出的用作制造硫酸钙胶结料或其他胶结料掺合料的生石膏规格 (ISO 1587—75) 见表 4。该标准除按生石膏的二水硫酸钙含量划分 4 类外，还按粒度分为 5 类：0～20mm，20～50mm，50～150mm，0～150mm，0～300mm。同时规定外来的偶然与矿石相混的杂质含量不应大于 0.1%，含水量不超过 4%。

表 4　生石膏国际标准 (ISO 1587—75)

类别	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 含量(T_g),%	结晶水含量(T_g),%
1	$T_g \geqslant 90$	$T_g \geqslant 18.83$
2	$80 \leqslant T_g < 90$	$16.74 \leqslant T_g < 18.83$
3	$70 \leqslant T_g < 80$	$14.65 \leqslant T_g < 16.74$
4	$55 \leqslant T_g < 70$	$11.51 \leqslant T_g < 14.65$

(2) 熟石膏　日本陶瓷模具用熟石膏质量标准 [JIS R911—77 (85)] 见表 5，牙科用熟石膏 (JIS T6604—87) 见表 6。德国建筑石膏标准(DIN 1168/2—75) 见表 7。

表 5　日本陶瓷模具用熟石膏质量标准 [JIS R911—77 (85)]

项　目		特级	A 级	B 级
氧化铁,%	≤	0.1	0.3	0.4
硫化物、硫黄,%	≤	痕迹	0.2	0.3
化合水,%	≥	5.6	5.6	5.3
无水碳酸,%	≤		3	6
氧化钙,%	≥		36.5	35.0
氧化镁,%	≤		3.5	4.7
无水硫酸,%	≥		52.0	49.8
配水比,%	≤	75	78	82
凝结时间	初凝,min ≥	8	8	8
	终凝,min ≤	35	35	35
湿压强度,MPa	≥	0.93	0.83	0.74
粉末度筛余,%	0.42mm 标准筛	0	0	0
	0.149mm 标准筛	≤7	≤7	≤10

表 6　日本牙科用熟石膏标准(JIS T6604—87)

项　目			指　标
成分	无水硫酸,%	≥	52
	氧化铁,%	≤	0.3
	硫化物、硫黄,%	≤	0.2
	砷,%		不允许
试验项目	粉末度(筛余量),%	0.42mm 标准筛	0
		0.149mm 标准筛	≤7
	石蒜试验		不变色
	凝结时间,min	≤	30
	凝结膨胀,%	≤	0.3
	加温试验		试片不破坏
	强度,MPa ≥	湿拉强度	1.0
		湿压强度	4.0

表 7　德国建筑石膏标准(DIN 1168/2—75)

建筑石膏种类	细度(筛余量),%			初凝时间 min ≥	强度 MPa≥		硬度 MPa
	3.15mm	1.25mm	0.2mm		抗折	抗压	
熟石膏	0	0	≤2	8～25	2.5		≥10
粉刷石膏	0			3	2.5		≥10
预混粉刷石膏	0			25	1.0	2.5	
粘结粉刷石膏	0			25	1.0	2.5	
机械粉刷石膏	0			25	1.0	2.5	
粘结石膏	0			25	2.5	6.0	
嵌缝石膏	0	0	1	25	1.5	3.0	
填充石膏	0	0	2	15	1.0	2.5	

5.2. 化学分析方法[12]

(1) 化学分析项目 石膏化学分析的项目主要包括附着水的测定、结晶水的测定、三氧化硫的测定、酸不溶物的测定以及 SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3、CaO、MgO 的测定等。

(2) 化学分析方法 石膏和硬石膏的化学分析方法参见中国国家标准 GB 5484—85，其中三氧化硫的分析可采用离子交换法和硫酸钡重量法。

6. 石膏制品

6.1. 熟石膏水化硬化机理[1,4]

关于熟石膏水化凝结机理，存在着胶凝理论和结晶理论两种解释。大多数人认为，当半水石膏与水混合时，首先溶解形成亚稳态的饱和溶液。处于溶液中的半水石膏同水发生作用，重新转变成二水石膏：

$$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

熟石膏水化形成的石膏晶体逐渐长大，并交错排列在一起，从而使拌和成的熟石膏浆体稠度逐渐增加，直至浆体成为固体。熟石膏初期水化很快，但完全水化需要较长时间(一般需要 7d 左右)。石膏制品强度随熟石膏浆体的水化进程而升高，当浆体内自由水全部吸收和蒸发后，制品达到最高强度。

6.2. 熟石膏板[5,14]

石膏建筑制品具有许多优良特性，已成为世界范围内广泛应用的房建材料。目前国内生产的石膏板有纸面石膏板、装饰石膏板、纤维石膏板、石膏复合板以及石膏矿渣板、石膏刨花板等，尤其以纸面石膏板发展较早且发展速度较快。

(1) 纸面石膏板的主要原料 生产普通纸面石膏板除了需要半水石膏粉作为板芯材料外，还需添加少量的粘结剂、发泡剂、玻璃纤维、促凝剂等，其质量要求见表 8。

表 8 纸面石膏板的原料及其质量要求

原料名称	质量要求及作用
建筑石膏	石膏品位 85%左右，烧成的熟石膏初凝时间 4～5min，终凝时间 8～10min，抗折强度 1.8MPa 以上
纤维(木纤维)	要求不含油脂、碱性和胶类物质，直径小于 5mm，可提高石膏板抗折强度、弹性和抗裂性能
护面纸	含水率 5%～8%，厚度 0.4～0.44mm，重量 280～320g/m²，纸卷直径不大于 1.6m
发泡剂	有效含量＞33%，石油醚可溶物≤3.0%，无机盐≤2.5%。用以降低石膏板容重、改善制品隔热保温性能
胶粘剂(改性淀粉)	淀粉含量＞80%，灰分＜0.3%，pH 值 6～7，0.2mm 筛余＜4.0%。用以增强石膏芯与护面纸的粘结力，提高制品强度
促凝剂、缓凝剂	用以调节和改善石膏的凝结时间
水	一般工业用水，pH 值 6.5～7.5

(2) 生产工艺 生产纸面石膏板与生产其他各类石膏板制品的工艺流程相同，如图 11 所示。

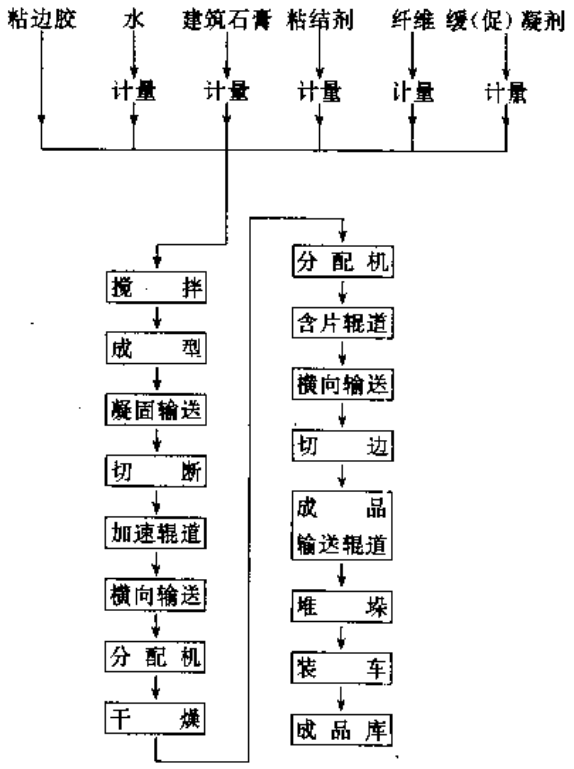


图 11 石膏板生产工艺

(3) 主要设备 北京新型建筑材料总厂生产普通石膏板主要设备见表 9。

(4) 产品性能 北京新型建筑材料总厂纸面石膏板的性能见表 10。

表 9　石膏板生产主要设备

设备名称	规　格	生产能力 t/h
连续皮带机		0.3,10
混合料输送机		10
混合喂料机		6～9
溶解槽	φ200mm	
储纸机	2695mm×2020mm×2705mm	
切槽机	D200mm×2mm(砂轮片)	
立式搅拌机	φ1200mm	7～10
成型机	辊 φ600mm×1500mm	
凝固皮带机	L=29.7m	
输送辊道	L=14.2m	
切断机		
横向输送机		
分配机		
干燥机	L=92.4m,8 层辊道	
含片辊道	L=5.795m	
切边机	L=5.61m	
成品输送辊道		
堆垛机	垛高 1m,板长 2.0m×4.0m 板宽 900mm×1200mm	

表 10　纸面石膏板性能

项　目		规　格		
		9mm 板	12mm 板	25mm 板
断裂强度(支座间距 40cm),N ≥	纵向	400	600	500
	横向	150	180	180
挠度(支座间距 40d) mm ≤	纵向		0.8	
	横向		1.0	
钉入强度,MPa		1.0	2.0	
单位面积重量,kg/m² ≤		9	12	25
隔声性能,dB		26	28	
含水率,% ≤		2		
耐火极限,min		普通板 5～10,防火板 720		
热导率,W/(m·K)		0.194～0.209		

6.3.　熟石膏砌块

熟石膏砌块是以熟石膏为主要原料,经料浆拌合、浇注成型、自然干燥或烘干等工艺制成的轻质隔墙块型材料。

(1) 生产工艺　机械化连续浇铸成型的石膏砌块生产工艺流程如图 12 所示。

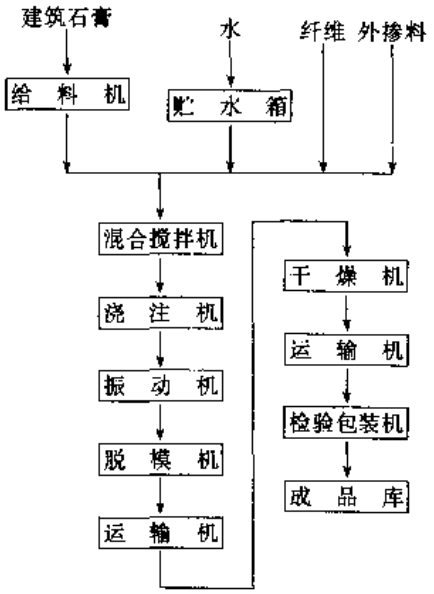


图 12　连续浇注成型石膏块生产工艺流程

(2) 主要设备　浇注成型的石膏砌块生产中用的主要设备是计量装置、搅拌机、振动模、运输机等。

(3) 产品性能　浇注成型的石膏砌块质轻、防火、隔音、隔热,具有调节室内温度、湿度的良好性能。表面平坦光滑,不用抹灰,施工简便,拆改方便,适用于工业与民用建筑的非承重隔墙。

石膏砌块的性能指标如下:密度 800～1200kg/m³,单块重 18～33kg,抗压强度 75MPa,肖氏硬度 750,耐火极限 30～180mm,隔音指数 34～38dB。

7.　经济概况[15,3]

7.1.　生产现状

目前世界上有 70 多个国家生产石膏和硬石膏矿。已探明的工业储量达 240Mt,年总产量已超过 100Mt,并且仍处于持续增长状态。主要石膏生产国近年来的产量见表 11。世界上石膏产量和用量最大的国家是美国,其主要产地在密执安、加利福尼亚、得克萨斯、衣阿华、俄克拉荷马等州,1994 年石膏原矿的产值为 1.2 亿美元。中国石膏产量目前已处于世界第 2 位,全国石膏矿山企业超过 150 个,年产 300kt 以上的企业有 10 家左右,主要产地在湖北应城、山西太原、湖南邵东、江苏南京、山东平卜桥和泰安、甘肃天祝、四川峨嵋等地。欧洲石膏最大生产国是法国,主要产于巴黎及罗纳盆地。日本、北欧等石膏资源较少的工业化国家,主要是利用工业副产品石膏。

表11 世界主要石膏生产国的产量，10^4t

国 家	1990年	1991年	1992年	1993年	1994年
美国	1488	1403	1476	1581	1730
加拿大	820	800	705	810	810
中国	800	817	1100	1060	1100
伊朗	800	800	800	860	860
泰国	580	720	700	700	720
日本	640	635	540	550	550
墨西哥	600	554	550	583	600
法国	560	560	570	500	500
西班牙	550	499	500	750	750
英国	400	330	300	350	350
澳大利亚	180	200	200	200	210
意大利	130	120	120	120	120
波兰	110	75	70	80	80
埃及	130	50	120	120	120
其他	1880	1657	1820	2057	2060
总计	9778	9396	9780	10321	10560

7.2. 消费结构

世界对石膏的消费主要取决于建筑业。工业化国家大多用于制造轻质墙板及构件产品，而非工业化国 家主要消耗于水泥工业。美国1994年消耗的26Mt生石膏（其中副产品石膏1.1Mt）中，有20Mt经煅烧后用于生产建筑石膏或石膏制品，其余6Mt中用作水泥缓凝剂的石膏3.5Mt，用于农业和其他方面的石膏2.5Mt。中国1994年消耗石膏12.5Mt（包括副产品石膏2.0Mt），其中用于水泥工业10.8Mt，占87.5%；用于建筑石膏及制品1.2Mt，占10%；用于农业0.1Mt，占0.8%；用于其他部门0.4Mt，占1.7%。中国较缺少的是纤维石膏，只能满足国内消费的30%，其消费结构为农业占58%，轻工业占19%，陶瓷及造纸占8%，其他占15%。

7.3. 贸易状况

世界石膏贸易主要局限于地区性来往，即以短途贸易为主要特色。1994年美国进口生石膏7.8Mt，主要来自加拿大（占71%）、墨西哥（22%）、西班牙（22%），其他地区只占2%。同一年美国生产的$1.82\times10^9m^2$石膏板中，有$1.486\times10^7m^2$出口。在欧洲，英国BPB公司、德国Knamf公司和法国Lafar公司等三大墙板生产厂家竞争比较激烈，从1992年起，价格有所上升。国际市场上生石膏价格稳定，1994年矿山交货或英国港口到岸价为6～12英镑/t。美国平均离岸价6～10美元/t（矿山交货），熟石膏平均离岸价为15.7美元/t（工厂交货）。

中国石膏出口历史悠久，出口的国家和地区主要有东南亚各国及港澳、韩国、日本等。出口每年在0.1Mt以上。

8. 用 途[1~3]

8.1. 生石膏和硬石膏的应用

生石膏和硬石膏除了用于生产熟石膏及制品外，还主要用于以下一些工业部门。

8.1.1. 在水泥生产中的应用

（1）作水泥缓凝剂 在水泥熟料中加入适量的生石膏（中国规定允许掺入SO_3的最大限量为3.5%），能够调节水泥凝结时间，解除水泥的快凝，便于施工；加入的生石膏在水泥水化时形成一种膨胀盐（钙矾盐），能提高水泥强度，尤其是早期强度；使水泥制品在空气中的干缩率下降30%～50%；提高水泥的抗冻性、抗化学性和安定性。也可用硬石膏作水泥调凝剂，只是因其溶解度低，SO_3的配量应高些；但它可避免在热状态下粉磨水泥熟料时产生半水石膏从而造成水泥假凝的现象。

（2）作特种水泥原料 石膏是二水石膏水泥、硬石膏水泥、石膏矿渣水泥生产的原料。这种高硫酸盐水泥用于地下巷道、海水工程等方面。

8.1.2. 在化学工业中的应用

（1）制硫酸 在高温下，将生石膏和硬石膏中的$CaSO_4$裂解成SO_3和CaO，前者可用于制造硫酸，后者可与粘土及硅粉配合，在高温下制成水泥熟料。

（2）制硫酸铵 将氨气和二氧化碳通入石膏粉悬浮液中，可以生产硫酸铵化肥。

8.1.3. 在农业上的应用

（1）用于改良土壤 盐碱土壤中高含量的Na^+对植物有腐蚀作用，并使土壤板结。石膏溶在水中的Ca^{2+}可取代土壤中的Na^+，使土壤形成小球，增加透气性和渗水性，并降低土壤碱性。石膏适用于被海水冲洗过的土壤改良。

（2）作土壤肥料 石膏自古以来就用来给土壤施肥，它可给植物提供Ca、S养料，提高小麦、稻谷、花生、豆类及葡萄等植物的品质和产量。另外，生石膏肥料可以保存其他肥料中的氮，并清除脱氮细菌。

8.1.4. 在填料、涂料工业中的应用

石膏色白，化学性质稳定，较易研磨，使其能在油漆、颜料、造纸、纺织等行业用作涂料和填料。它还可用作日化产品如牙膏、雪花膏以及粉笔等行业的填料以及杀虫剂载体。硬石膏磨成粉与沥青混合可作铺路面材料或生产油毡纸。

8.1.5. 在食品工业中的应用

在啤酒行业中，石膏用来净化啤酒厂用水，或降低酒

石含量，控制酒的清澈度。石膏在中国的一个传统用途是作食用豆腐的凝结剂。另外，将生石膏粉添加在动物饲料中，可取代尿素补充饲料中的硫，提高饲料质量。

8.1.6. 其他工业应用

磨细的生石膏粉可用于澄清浑浊污水，提炼原油、抛光玻璃及某些贵重金属、装饰品等。天然纯的硬石膏粉还可代替硫酸钠作为玻璃工业的助熔剂。生石膏在中国古籍中又称凝水石、(太阴) 玄精石、盐根等，自古就用作中药药石，具有缓脾益气、止渴去火、解饥发汗等功效。

8.2. 熟石膏的应用

8.2.1. 在建筑业中的应用

(1) 用作建筑物墙面的抹面材料　将熟石膏（含少量过烧石膏的半水石膏）与水（有时加外加剂）混拌成灰浆，可用来作内外墙的手工抹面、高硬度抹面、喷涂抹面、防火特种抹面等。

(2) 用于制作熟石膏预制件　熟石膏粉加水拌和成薄浆，浇注成型，可制成楼房隔墙、天花板及其他各种石膏预制件（参见 6.）。

8.2.2. 在陶瓷工业中的应用

一般陶瓷（彩陶、细瓷器、卫生陶瓷、粗陶等）都是用粘土原料与水混合制成泥浆来生产湿坯。将这种泥浆浇注到石膏模具内，多孔的熟石膏模具开始吸收泥浆中的水分。经一定时间后，泥浆成为具有一定厚度的薄层，沉淀到与模具的接触面上。倒出模具中心的稀浆，拆掉模具，即可得到烧制陶瓷用的“湿素坯”。熟石膏在陶瓷行业中还用作母模、旋转模及挤压模等。

8.2.3. 在铸造工业中的应用

在铸造工业中可用熟石膏作铸模，或用它制作母模，再用母模翻出型砂模具。也可将熟石膏作为型砂和耐火粘土的粘合剂。另外，将蜡模与熟石膏（耐高温）模配合，采用熔蜡法，可浇铸出结构复杂精密的金、银器。

8.2.4. 在医学上的应用

过去牙医曾用熟石膏印取牙印。现在大多数牙医也还用熟石膏作模具，以修正假牙的金属挂钩，制造树脂假牙等。外科医生则是将绷带浸于熟石膏灰浆中（或将浸有熟石膏的绷带成捆地浸入水中 2～3s），而后缠在病人伤处，几分钟后即可将受伤肢体固定。

参 考 文 献

[1] 法国石膏工业协会著，杨得山译，夏枚友、冯振乾校，《石膏》，92～110 页，184～212 页，285～313 页，390～441 页，中国建筑工业出版社，北京，1987 年 11 月。

[2] 郭守国、何斌主编，《非金属矿产开发利用》，195 页，198～199 页，201～202 页，中国地质大学出版社，武汉，1991 年 2 月。

[3] 陶维屏主编，《中国工业矿物和岩石》，上册，107 页，109～110 页，136 页，地质出版社，北京，1987 年 11 月。

[4] A. B. 伏尔任斯基、A. B. 弗朗斯卡娅著，吕昌高译，张新国校，《石膏胶结料和制品》，1～2 页，11 页，中国建筑工业出版社，北京，1980 年 8 月。

[5] 非金属矿工业手册编辑委员会，《非金属矿工业手册》，下册，925～928 页，1397～1411 页，冶金工业出版社，北京，1992 年 12 月。

[6] 张冠英，《非金属矿产矿物学》，105 页，武汉工业大学出版社，武汉，1989 年 7 月。

[7] 孙宝岐等，《非金属矿深加工》，5～6 页，176～181 页，冶金工业出版社，北京，1995 年 7 月。

[8] 丁大武、王志勇、文松然，“石膏脱水与粉磨一体化新工艺的研究”，非金属矿，(4)，(1993)。

[9] 丁志仁，“α-半水石膏的制备(上)”，非金属矿，(6)，(1992)。

[10] 丁志仁，“α-半水石膏的制备(下)”，非金属矿，(1)，(1993)。

[11] 余尚全，“浅谈石膏粉的生产工艺及应用”，非金属矿，(6)，(1992)。

[12] 国家建材局标准化研究所，《非金属矿国内标准汇编》，356～376 页，北京，1991 年。

[13] 国家建材局标准化研究所，《建材与非金属矿产品国际与国外标准选编》，90～123 页，北京，1991 年。

[14] 贾同春，“大汶口石膏矿纸面石膏板生产线”，非金属矿，(5)，(1993)。

[15] “Metals & Minerals Anual Reivew”，1992，1993，1994.

shihuidan

石 灰 氮　Lime Nitrogen; Calcium Cyanamide

见钙化合物。

shihui he shihuishi

石灰和石灰石 Lime and Limestone

姚书典 武汉工业大学北京研究生部

1. **概述** …… 575
2. **石灰石** …… 576
2.1. 分类 …… 576
2.2. 矿床类型及地理分布 …… 576
2.3. 性质 …… 579
2.3.1. 物理性质 …… 579
2.3.2. 化学性质 …… 579
2.4. 开采和加工 …… 579
2.4.1. 开采 …… 579
2.4.2. 破碎加工 …… 580
2.4.3. 深加工 …… 580
2.5. 用途和质量要求 …… 581
2.5.1. 制造水泥 …… 581
2.5.2. 金属冶炼 …… 581
2.5.3. 化工原料 …… 582
2.5.4. 玻璃陶瓷原料 …… 582
2.5.5. 其他 …… 582
3. **生石灰** …… 582
3.1. 性质 …… 583
3.1.1. 物理性质 …… 583
3.1.2. 化学性质 …… 583
3.2. 生产方法 …… 583
3.2.1. 原料 …… 583
3.2.2. 石灰石的分解 …… 584
3.2.3. 石灰窑 …… 585
3.2.4. 石灰窑气的回收与利用 …… 588
3.2.5. 磨粉 …… 590
3.3. 用途和质量要求 …… 591
3.3.1. 钢铁冶炼 …… 591
3.3.2. 生产碳化钙 …… 591
3.3.3. 生产加气混凝土 …… 592
3.3.4. 浮选药剂 …… 592
4. **消石灰** …… 592
4.1. 性质 …… 592
4.1.1. 物理性质 …… 592
4.1.2. 化学性质 …… 592
4.2. 生产方法 …… 592
4.2.1. 原料 …… 592
4.2.2. 生石灰的消化 …… 593
4.2.3. 消化设备 …… 593
4.3. 用途 …… 594
4.3.1. 建材和建筑业 …… 594
4.3.2. 化工和矿业 …… 594
4.3.3. 环境保护 …… 595
4.3.4. 轻工业 …… 595
5. **贮运、安全和环境保护** …… 595
5.1. 贮运 …… 595
5.2. 安全 …… 595
5.3. 环境保护 …… 596
6. **检测和分析** …… 596
6.1. 取样 …… 596
6.2. 物理测试 …… 597
6.3. 化学分析 …… 597
6.3.1. 石灰石 …… 598
6.3.2. 生石灰、生石灰粉、消石灰 …… 598
参考文献 …… 598
基本参考文献 …… 598

1. 概 述

人类首先是在建筑上使用了石灰石，例如古埃及金字塔，除墓室外均由巨块石灰石筑成。古罗马和古希腊人，已用石灰石条石和大理石铺路和雕刻石像。人类很早便开始煅烧石灰石和使用石灰。根据考古发现，在中国黄河流域中下游龙山文化(公元前2800～2300年)遗址中，有用石灰抹成的光滑坚实的墙壁和地面。经同位素^{14}C

测定，龙山文化遗址中所用的石灰，已是人工煅烧制成的[1]。

在古代石灰既是加固地基的材料，又是砌筑砖石的粘结材料，也是墙壁和地面的粉饰材料。

中国明代爱国将领于谦（公元1398～1457年）写有七言诗《石灰吟》："千锤万凿出深山，烈火焚烧若等闲；粉身碎骨浑不怕，要留清白在人间。"[2]这虽是一首托物言志的诗，但也概括地描述了石灰的生产过程和用途。明代末年宋应星著《天工开物》（初刊于公元1637年）已对石灰石的采炼有了详细的记载[3]。

随着近代工业的发展，石灰和石灰石除了用作建筑材料之外，还在冶金、化工、农业和环境保护等方面得到了广泛的应用。

石灰石是石灰岩的通称。在岩石学上石灰岩是碳酸盐沉积岩，石灰岩的主要组成矿物是方解石。石灰岩受到区域变质作用，颗粒重结晶而生成的岩石，称为大理石。

2. 石灰石

2.1. 分类

石灰石的主要成分是方解石，纯石灰石的理论成分为CaO 56.04%，CO_2 43.96%。但实际上，由于成因和生成环境的影响，石灰石达不到上述纯度，通常均含有一定量的其他碳酸盐矿物（白云石、菱镁矿），此外尚有二氧化硅（石燧、蛋白石、石英）、粘土矿物、各种含铁矿物（赤铁矿、菱铁矿等）、以及石膏、磷酸盐矿物、有机质等。

石灰石与白云岩、粘土岩之间，由于方解石、白云石或粘土的含量不同，而有许多过渡类型的岩石，如表1所示[4]。

表1 石灰石按矿物成分的分类

岩石名称	矿物含量，%		
	方解石	白云石	粘土矿物
石灰石	100～90	0～10	
石灰石	100～90		0～10
含云石灰石	90～75	10～25	
白云质石灰石	75～50	25～50	
含泥石灰石	90～75		10～25
泥灰岩	75～50		25～50
含泥含云石灰石	75～50	10～25	10～25
含云泥石灰石	75～50	10～25	25～50
含泥云石灰石	75～50	25～50	10～25

2.2. 矿床类型及地理分布

自然界分布的石灰石最主要的是沉积类型，其又可细分为化学灰岩、生物灰岩和碎屑灰岩。

在中国从古生代起到中生代各个地质时代，都有石灰石矿床形成。古生代以前形成的石灰石，一般含镁较高，不符合某些工业对石灰石的要求，但可作建筑石材和改良土壤用。

在地理分布上也比较广泛，在华北地区，石灰石矿床几乎全部产于早古生代寒武纪和奥陶纪地层中。在东北地区也分布有古生代的石灰石矿床，其中吉林、黑龙江都分布有石炭纪、二叠纪石灰石矿床，且规模大、质量好。华南地区有大量石灰石分布，主要产于晚古生代和中生代早期的三叠纪地层中。在西北地区，甘肃、新疆的水泥石灰石蕴藏丰富，其中以寒武纪、奥陶纪、泥盆纪和石炭纪为重要层位。东部沿海地区（包括江苏东部、浙江东部和福建东部），被中生代火山岩和第四纪沉积层覆盖，缺乏石灰石分布。

在新生代的第三纪和第四纪，中国大陆除喜马拉雅地槽外，各地均已趋于稳定。所以新生代沉积的石灰石矿床非常稀少，只有在湖北宜都、河南郑州一带有零星分布。但新生代的石灰石在台湾省却广泛分布，为海相沉积，厚度大，质量好。

中国石灰石矿床类型及生成年代见表2。

表2 中国石灰石矿床的类型及生成年代

地质代	纪层	开始时间，Ma	岩石类型	矿床实例
新生代	第四纪	2.5	石灰石	台湾台南关子岭，台湾嘉义公田
	第三纪	67	石灰石	台湾台北南势角，台湾宜兰西帽山
中生代	白垩纪	137		未发现有
	侏罗纪	195	石灰石、泥灰岩	四川盆地一带
	三叠纪	230	石灰石、泥灰岩	安徽芜湖白马山，安徽巢县马家山
古生代	二叠纪	285	石灰石	贵州都匀笔架山，四川峨眉黄山
	石炭纪	350	高钙石灰石、石灰石	浙江杭州石龙山，广东韶关丘屋，吉林盘石双顶子，新疆乌鲁木齐柳树沟
	泥盆纪	400	高钙石灰石、石灰石	广西临桂寨江，湖南湘乡万罗山
	志留纪	440	石灰石、白云化石灰石	青海格尔木，新疆托克逊
	奥陶纪	500	石灰石	山东济南党家庄，山西太原东山
	寒武纪	570	石灰石、白云化石灰石、大理石	北京昌平文殊岭，河北丰润马头山，黑龙江呼玛兴隆沟
元古代	震旦纪	1900	大理石	辽宁大连周水子，黑龙江伊春浩良河

从总体上看，中国大陆石灰石矿床具有以下分布规律：①石灰石层位北老南新。北方以元古代、寒武纪、奥陶纪为主，南方则以泥盆纪、石炭纪、二叠纪和三叠纪为主；②工业石灰石主要是海相的，由于三叠纪以后中国大陆基本上已无海相沉积，所以中国工业石灰石矿床的最晚时代为中三叠纪。因此，侏罗纪以后的石灰石矿床不多，只有在四川盆地一带有少量内陆湖相沉积的石灰石矿床，为薄层石灰石夹泥灰岩，工业价值不大。

中国的一些石灰石矿的化学成分见表3和表4。

表3　中国的一些石灰石矿的化学成分（一）[5~8]

矿名	类型	品级	含量，%					
			CaO	MgO	SiO_2	S	P	酸不溶物
鞍山钢铁公司甘井子石灰石矿	熔剂	地质品位	52.10	0.85	2.41			
	石灰石	成品矿品位	≥50		≤4.5	≤0.3		
鞍山钢铁公司土城子石灰石矿	熔剂	地质品位	52.27	2.49	0.78	0.001	0.0004	
	石灰石	成品矿品位	≥51	≤3.5	≤1.2			
本溪钢铁公司明山石灰石矿	熔剂	地质品位	52.55	1.55	2.07			
	石灰石	成品矿品位	50.80	2.40	2.70			
本溪钢铁公司南山石灰石矿	熔剂	地质品位	52.80	1.71	2.04			
	石灰石	成品矿品位	51.10	2.50	2.50			
首都钢铁公司龙泉雾石灰石矿	熔剂	地质品位						
	石灰石	石灰石	50.68	4.07	0.92			0.64
		高镁石灰石	37.68	14.62	2.00			1.20
		成品矿品位	44.24	7.78	3.54			
首都钢铁公司密云石灰石矿	熔剂	地质品位	50.76	4.38	0.7	0.03	0.003	1.0
	石灰石	成品矿品位	50.57	4.06	0.87			
攀枝花钢铁公司把关河石灰石矿	熔剂	地质品位	55.02～50.25	0.26～1.47	0.52～4.02			0.74～5.58
	石灰石	成品矿品位						
		石灰石块矿	53.41	1.13	0.84			
		高镁石灰石块矿	50.91	3.36	0.97			
		石灰石粉矿	50.94	1.56	2.02			
		高镁石灰石粉矿	49.83	2.86	1.56			
武汉钢铁公司乌龙泉石灰石矿	熔剂	地质品位	54.46～55.42	1.87				
	石灰石	成品矿品位						
		优质石灰石	≥54	<0.7	<0.1	<0.025		<1.3
		普通石灰石	≥52		≤2			
包头钢铁公司卡布其石灰石矿	熔剂	地质品位	52.27	1.90	2.13	SO_3	P_2O_5	<3.0
						<0.25	<0.04	
	石灰石	成品矿品位	52.26	1.86	2.13			
酒泉钢铁公司西沟石灰石矿	熔剂	地质品位	54.7	0.65	0.83			
	石灰石	成品矿品位						
		块矿	55.15		0.49			
		粉矿	54.74		0.86			
重庆钢铁公司歌乐山石灰石矿	熔剂	地质品位	54.04		1.56	0.072	0.012	2.0
	石灰石	成品矿品位	54.04		1.32	0.067		
昆明钢铁公司龙山石灰石矿	熔剂	地质品位	54.66	0.19	1.05	0.0147	0.0081	
	石灰石	成品矿品位	53.29～54.85	≤0.5	≤1.5	≤0.08	≤0.01	
湘潭钢铁公司东安石灰石矿	熔剂	地质品位	55.07	0.52	0.71	0.035	0.011	
	石灰石	成品矿品位						
		一级	≥53.0		≤1.0	<0.15		
		二级	≥51.0		≤1.5	<0.20		
		三级	≥50.0		≤2.0	<0.25		
唐山钢铁公司后屯石灰石矿	熔剂	地质品位	49.50	3.72	2.60	0.003	0.006	0.28
	石灰石	成品矿品位	49.58	3.57	2.84			

续表

矿名	类型	品级	含量，%					
			CaO	MgO	SiO_2	S	P	酸不溶物
太原钢铁公司东山	熔剂	地质品位	53.04	1.08	0.83	0.03	0.004	1.22
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	53.18		0.87			
镇江船山石灰石矿	熔剂	地质品位	54.93	0.37		0.061	0.005	0.93
	石灰石	成品矿品位						
		水洗矿	54.96		0.66	0.022	0.0012	
		普通矿	54.02		1.14			
黄石石灰石矿	熔剂	地质品位	54.06	0.56	2.56	<0.15	<0.01	1.78
	石灰石	成品矿品位	52.5	0.67				2.5
吉林化学工业公司明城	电石	地质品位	54.27	0.81		0.008	0.020	1.04
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	≥53.8	≤1.2	0.59	≤0.08	≤0.1	≤1.0
本溪化工矿业总厂	电石	地质品位	54.5	0.67	1.0	0.016	0.008	0.18
南甸石灰石矿	石灰石	成品矿品位	54.32	0.43	0.7			0.13
衢州化学工业公司	电石	地质品位	55.01	0.27	0.58	0.003	0.004	
建德石灰石矿	石灰石	成品矿品位	54.57	0.67	0.71			
贵州有机化工厂	电石	地质品位	55.10	0.25	0.55	0.026	0.003	0.35
贵定石灰石矿	石灰石	成品矿品位	54.85	0.30	0.75			0.46
井陉石灰石矿	电石	地质品位	55.19	0.42	0.42	0.018	0.008	
	石灰石							
唐山碱厂	制碱	地质品位	51.83	1.29	4.41	<0.05	<0.03	
滦县石灰石矿	石灰石	成品矿品位	≥49.30	≤2.39	≤7			
潍坊碱厂淄博	制碱	地质品位	54.18	0.60	1.21			
柳泉石灰石矿	石灰石	成品矿品位	53.13	2.06	0.8	0.2	0.08	

表4 中国的一些石灰石矿的化学成分（二）[6~8]

矿名	类型	品级	含量，%					
			CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O+K_2O
大连水泥厂周水子	水泥	地质品位	53.5	1.92	2.4			
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	54.41	0.95	1.69	0.44	0.38	
柳州水泥厂水牯山	水泥	地质品位	55.39	0.59	0.12	0.21	0.03	
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	54.82	0.72	0.20	0.20	0.05	0.11
永登水泥厂花鹿坪	水泥	地质品位	53.44	1.07	1.29	1.0	0.58	
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	49.51	2.00	6.39	1.41	0.82	0.14
耀县水泥厂宝鉴山	水泥	地质品位	53.81	1.08	1.80	0.80	0.22	
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	52.18	0.87	4.02	1.10	0.50	
邯郸水泥厂鼓山	水泥	地质品位	54.13	0.93		0.3~0.8	0.3~0.5	
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	53.85	0.44	1.61	0.83	0.57	0.11
洛阳水泥厂铁门	水泥	地质品位	50.09	1.76	3.47	2.39	0.70	
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	48.88	1.29	6.31	1.72	1.41	0.52
新疆水泥厂柳树沟	水泥	地质品位	52.0	1.2	3.9			
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	52.08	1.41	2.5	1.1	0.25	
峨眉水泥厂黄山	水泥	地质品位	52~54	<1	1.35~4	<1		
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	54.23	0.60	1.38	0.25	0.09	0.1
太原水泥厂西铭	水泥	地质品位	54.01	1.16				
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	49.60	1.99	3.91	1.75	1.66	
湘乡水泥厂万罗山	水泥	地质品位	>48	<2.5				
石灰石矿	石灰石	成品矿品位	52.98	1.46	1.74	0.43	0.19	0.20
北京建材化工厂	烧石灰	地质品位	45~54	1~10	1~2			

1994 年中国（不包括台湾省）水泥产量为 405Mt[97]，建筑用石灰 130Mt。如果以每生产 1t 水泥需 1.1t 石灰石和生产 1t 石灰需 1.75t 石灰石换算，则建材行业 1994 年共开采 673Mt 石灰石。据文献[10]公布的统计数字，1994 年中国冶金行业生产冶金用石灰石 123Mt，其中露采占 99.91%，坑下采占 0.09%。据此估算，中国石灰石年采掘量已达 800Mt 以上。目前台湾省的石灰石年采掘量约在 25Mt 左右[11]。

在世界范围内，石灰石也是分布极为普遍的岩石。美国、俄罗斯、日本、印度等国的资源丰富。世界主要石灰石生产国（年产量超过 50Mt）见表 5[12]。

表 5　1988 年世界主要石灰石生产国

国　家	产量，Mt	备　注
美　国	718.893	1987 年产量
日　本	182.468	
意大利	110.000	
英　国	105.816	
印　度	61.054	
巴　西	50.000	
合　计	1228.231	

2.3.　性　质

2.3.1.　物理性质

（1）颜色　纯的方解石是白色的。白垩和大理石一般也是白色的，如果大理石内含有杂质，则可呈现不同的颜色和花纹。大多数石灰石因所含杂质的不同而有不同的颜色，含有其他碳酸盐类的一般为灰色（从浅灰到灰黑色），含铁可导致带红色。

（2）空隙率　石灰石类的空隙率随其重结晶的程度的增大而减小。泥灰岩的空隙率为 20%～50%，白垩为 10%～20%，石灰石为 1%～10%，方解石的小于 1%。

（3）密度　纯方解石的密度为 2.71g/cm³，纯白云石为 3.0g/cm³。由于空隙率的不同，白垩的密度为 2.1～2.5g/cm³，高钙石灰石为 2.5～2.7g/cm³，高镁石灰石为 2.75～2.90g/cm³。

（4）堆积密度　堆积密度主要取决于物料本身的密度和颗粒的粒度分布。经筛分粒度范围比为 2 的石灰石，其堆积密度为 1300～1450kg/m³，经破碎的石灰石（包括细颗粒）为 1600～1750kg/m³。

（5）硬度　纯方解石的莫氏硬度为 3，天然生成的石灰石的莫氏硬度范围为 2～4。

（6）强度　石灰石类的抗压强度变化范围相当大，泥灰岩和白垩约为 10MPa，大理石可达 200MPa。

（7）结构　石灰石具有晶粒结构，晶粒大小随其在矿床生成过程中重结晶的程度而变。贝壳石灰石的晶粒尺寸大约为 1μm，泥灰岩和白垩的为 2～5μm，而致密石灰石的为 5～1000μm。按晶粒大小可将石灰石分为泥晶（<10μm）、粉晶（50～100μm）、细晶（100～250μm）和粗晶（500～1000μm）等几种。大理石和方解石的晶粒可>1mm。

（8）构造　致密石灰石的构造可以分为块状、叠层状和花斑状等几种。斑状石灰石一般含白云石较高。

（9）比热容　在 20℃高钙石灰石和白云石的比热容分别为 817 J/(kg·K)和 880 J/(kg·K)，随着温度的升高，比热容增大。

（10）热膨胀系数　石灰石在 800℃以下温度范围内，如果是微晶体，其平均线膨胀系数为 (4.5～5)×10⁻⁶/K。如是粗晶体，此值可增到 10.1×10⁻⁶/K。

（11）热导率　石灰石在 50℃以下，热导率为 5.8～9.3 W/(m·K)，在 200℃时约为 7 W/(m·K)，而在 600℃时降至 3.5 W/(m·K)。

（12）电导率　石灰石的电导率约为 10^{-4}～10^{-5} S/cm，大理石的约为 10^{-8}～10^{-14}S/cm。

（13）介电常数　介电常数取决于与光轴所呈的方向及频率。对于方解石，在垂直于光轴方向，在 10^{4}Hz 和 17～22℃时为 8.5，在同一频率和温度条件下，平行于光轴方向的值为 8.0。在相同条件下，白云石垂直于光轴方向的值为 8.0，平行于光轴方向的值为 6.8。

（14）溶解度　在不含 CO_2 气体的蒸馏水中，在 20℃方解石的溶解度大约为 15mg/L。在空气中，其在蒸馏水中的溶解度大约增大一倍。

2.3.2.　化学性质

在不含 CO_2 的纯净水中，$CaCO_3$ 溶液（常温）的 pH 值为 9.5～10.2。在溶有空气的水中略低，其值为 8.0～8.6。石灰石在 900℃以下不分解，白云石大约在 600℃以下不分解。无论石灰石还是白云石，都属于抗化学性的化合物，除酸以外，都不能使之侵蚀或只能缓慢侵蚀。石灰石与所有的强酸都发生反应，生成相应的钙盐，并同时释放出二氧化碳。而且石灰石的纯度越高，反应速度越快。

2.4.　开采和加工

2.4.1.　开　采

石灰石矿床能否进行开采，取决于以下 4 个因素：

（1）储量　因为石灰石是一种价格较低的初级原料，投资偿还期比较长，所以要求矿床的储量能够满足 25～30a，甚至更多年的生产需要。

（2）质量　在开采之前必须搞清楚石灰石的质量及埋藏情况。若用于冶金、化工或生产水泥、石灰，则石灰石的化学成分必须满足用户的要求。如果用于建筑工程，

其化学成分退居次要地位，而需更注意其强度和外观颜色。如同一矿床有不同性质的石灰石矿层，最好能进行分采，满足不同用户要求。

(3) 矿床埋藏状况 从经济角度出发，非特殊情况不使用地下开采法，所以石灰石矿山几乎全部为露天开采。

(4) 矿床离用户的距离 这是一个决定石灰石成本的重要因素之一，目前在中国用铁路运输大约限制在200km左右，水路运输则可适当延长。

露天开采一般适用于规模较大、储量丰富、埋藏较浅的厚矿体。由于开采在露天进行，比地下开采建设速度快、劳动生产率高、生产成本低、劳动条件好，便于采用高效率的大型机械。

露天开采通常包括以下几个步骤：矿区的地面准备、矿床的疏干、矿山基本建设、剥离工作和采矿工作。剥离工作是指在露天采矿时，将覆盖在矿体上部及其周围的表土和围岩剥去，并把废石装运和卸到排土场。

在采矿工作开始之前，自上而下把矿体分为若干梯段，然后经过穿孔、爆破、装运等环节，将石灰石运至碎石场加工。

2.4.2. 破碎加工

由采场采出的石灰石首先进行粗碎，粗碎机可选用颚式破碎机、旋回破碎机或反击式破碎机。究竟选用何种破碎机，依据石灰石的硬度、给料粒度、设计生产能力和产品粒度要求而定。由于粗碎机型式和规格的不同，粗碎产品粒度介于40～250mm之间，粗碎机的生产能力为100～3000t/h。颚式破碎机和旋回破碎机的给料粒度可以粗，产品中平板状和长条状颗粒占较多的比例。反击式破碎机给料粒度比较小，产品中近乎立方体状颗粒占主导地位。当使用反击式破碎机粗碎时，往往不需要中碎，而使用颚式破碎机或旋回破碎机时则需要，中碎常常采用圆锥破碎机。

如果碎石场是为了获得粒度一定的石灰窑给料、粗骨料或熔剂石灰石时，同时也产生一些筛下的细物料，可作为副产品另作他用，例如烧制水泥，如果这一部分没有适宜的用途时，可用优化加工流程的方法尽量降低这部分的生成。

有时为了获得较多的细物料，可使用锤式破碎机或笼式破碎机进行细碎。

破碎后的石灰石可以应用胶带运输机和斗式提升机运输，对于微细粒物料可以应用密封式螺旋运输机和气流输送。

粒度在0.5～250mm之间的物料，主要选用振动筛进行物料筛分，筛分成各种粒级的粗粒石灰石大多在露天堆放，细粒级则在筒仓内储存。

为了保证严格的技术条件，某些碎石场对石灰石的半成品进行分选。例如对于含有粘土或表面粘附有粘土的石灰石进行洗矿，采用光电拣选机使不合预置标准颜色的石灰石选出。另外，也可以采用在运输带上手选的办法除去废石。

石灰石开采和加工的典型工艺流程如图1所示。

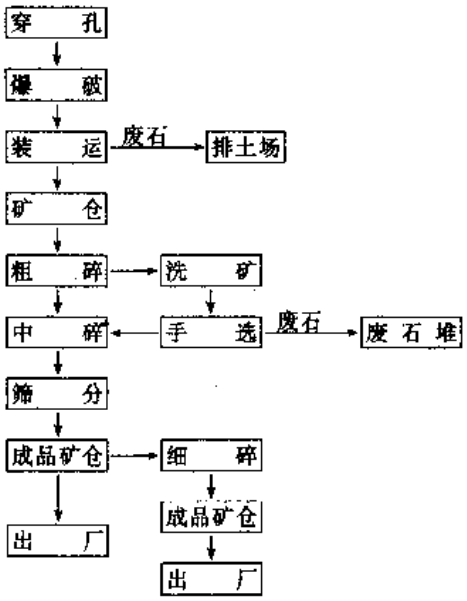


图1 石灰石开采和加工的典型工艺流程

2.4.3. 深加工

随着科学技术的发展，需要细粒度的石灰石产品。这不仅充分利用了石灰石的资源，也提高了企业的经济效益。

对于石灰石进行细磨，可以应用干法和湿法。但干法应用较普遍，因为湿磨的产品需要干燥，能耗较高。

在工业上应用许多型式不同的磨机，为了得到较粗的产品，可以使用棒磨机或悬辊式磨机（雷蒙磨 Raymond mill），为了得到较细的产品，可以使用球磨机或管磨机（多仓球磨机）。

(1) 铸钢用石灰石砂[13] 在铸造业中长期使用石英砂，因含SiO_2高达95%以上，容易使工人患矽肺病。从70年代初期开始推广铸钢石灰石砂，已应用于碳钢和低合金钢的铸件。石灰石砂的优点是消除了职业矽肺病的危害，另外具有良好的溃散性，易于落砂清理，获得表面光洁的铸件。

石灰石砂的粒度对于铸件表面光洁度影响很大。粒度过大时，浇出的铸件表面容易产生毛刺和凹坑；粒度过小时，则砂型的透气性下降。粒度应控制在20～50目（0.85～0.3mm）之间，100目（0.15mm）以下，粒级含量不超过4%～5%。

颗粒形状以浑圆形最理想，尖角形次之，若呈片状则不适合使用。

铸钢用石灰石砂的化学成分要求含$CaCO_3$ 85%（即CaO≈48%）左右，MgO 3%和SiO_2 5%以下即可应用。

(2) 重质碳酸钙　由致密石灰石（CaO>54%）经粉磨生产的碳酸钙粉称为重质碳酸钙，广泛应用于橡胶、塑料、沥青混凝土和建筑腻子的填料，也是饲料的添加剂。

重质碳酸钙的生产方法主要是细磨。为了生产100～325目（0.15～0.045mm）的产品，多采用干式悬辊式磨机，生产工艺流程如图2所示。

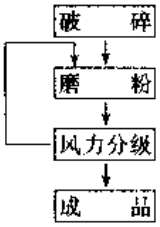


图2　重质碳酸钙磨粉流程

为了生产粒度更细的产品，可采用高速机械冲击磨、气流磨等。为了获得平均粒度小于1μm的产品，则必须采用湿式搅拌磨，这种产品可用作造纸的填料和涂料。

(3) 表面改性　碳酸钙可以作为橡胶、塑料制品的填料，这样可以提高制品的耐热性、耐磨性、尺寸稳定性、刚度及可加工性等，并可降低制品的成本。但是，无机物碳酸钙与橡胶、塑料等有机材料的亲合性较差，在应用中易造成其在有机材料中分散不均匀，且产生碳酸钙颗粒与有机材料间的界面缺陷。随着填充量的增加，这些缺点就更加明显。为了改进碳酸钙填充复合材料的物理性能，必须用高级脂肪酸或有机偶联剂对碳酸钙填料进行表面改性。

高级脂肪酸分子的一端为长链烷基（C_{16}～C_{18}），与聚合物分子结构相似，故能与聚合物有一定的相容性。脂肪酸分子的另一端为羧基，可与方解石表面发生一定的化学反应。通过高级脂肪酸及其盐类的中介作用，可以改善碳酸钙与聚合物分子的亲合性。高级脂肪酸的用量一般为碳酸钙重量的1%左右。

所谓偶联剂是一种增大无机物与有机聚合物之间亲合力的具有两性结构的有机物（另见*硅化合物 2. 有机硅化合物；橡胶配合剂*）。其分子一端的基团可以与无机碳酸钙的表面发生反应，形成化学键合；而偶联剂分子的另一端可以与有机高分子发生某种化学反应或机械缠绕，从而把两种性质差异大的材料紧密结合起来，使得无机碳酸钙填料与有机高分子之间形成了“分子桥”。

进行表面改性的碳酸钙粉必须预先干燥，除去水分。干燥后碳酸钙粉的温度应保持在偶联剂的闪点以下，一般为100～120℃。为了使偶联剂尽快与碳酸钙混合均匀，应以喷雾或滴入形式加到捏合机中。碳酸钙的表面改性流程如图3所示。

对于碳酸钙常用的偶联剂有钛酸酯、铝酸酯等，用量一般为碳酸钙重量的0.5%～3%。常用的助剂有液体石蜡、石油醚、无水酒精及甲苯等。其作用是使偶联剂包敷得更均匀，效果更好。

改性粉一般还不能直接使用，通常与粉状树脂制成高填充母料之后使用。

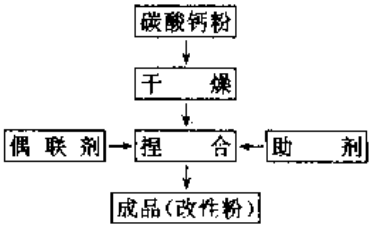


图3　碳酸钙的表面改性流程

2.5.　用途和质量要求

2.5.1.　制造水泥

石灰石是生产水泥的基本原料，生产水泥主要是应用致密的高钙石灰石。每生产1t水泥大约消耗1.1t石灰石。

由于水泥是硅酸钙、铝酸钙和铁酸钙的混合物，所以在原料石灰石内有一定含量的SiO_2、Al_2O_3和Fe_2O_3是允许的。当石灰石的成分变化时，就需相应调整配料的化学成分，但碳酸镁的含量必须低于5%。

水泥工业用石灰石的质量要求列于表6。

表6　水泥工业用石灰石质量要求

矿石品级	含量，%					
	CaO	MgO	$Na_2O+0.625K_2O$	SO_3	燧石和石英	Cl
石灰石						
一级品	≥48	≤2.5	≤1.0	≤1.0	≤4.0	<0.015
二级品	45～48	≤3.0	≤1.0	≤1.0	≤4.0	<0.015
泥灰岩	35～45	≤3.0	≤1.2	≤1.0	≤4.0	<0.015

2.5.2.　金属冶炼

石灰石是冶炼生铁、钢和有色金属的熔剂。作为高炉炼铁熔剂时，可以提高炉料的碱度，与炉料中的硅质成分生成的渣流动性好，并起脱硫作用。

用回转窑生产的活性石灰（在900～1200℃煅烧），已广泛用作碱性炼钢的造渣剂。活性石灰的气孔率高（一般在50%以上）、密度小（1.5～1.7g/cm³）、晶粒细小、比表面积大（1～1.3m²/g），所以在转炉炼钢时具有溶解能力，使造渣迅速，缩短吹炼时间，提高脱硫效率，减少石灰石和萤石的消耗量。黑色冶金用石灰石质量标准列于表7。

在冶炼铜、铅、锑等有色金属的生产过程中也需要用石灰石作熔剂。其质量要求为CaO≥52%，MgO≤1.5%，SiO_2≤2%。

在氧化铝生产中，用碱石灰烧结法处理高硅铝土矿时，亦需配入一定量的石灰石进行烧结。

表7 黑色冶金用石灰石质量标准（ZB D53002—90）

类别	等级	化学成分，%						类别	等级	化学成分，%					
		CaO	CaO+MgO	MgO	SiO_2	P	S			CaO	CaO+MgO	MgO	SiO_2	P	S
普通石灰石	特级品	≥54.0		≤3.0	≤1.0	≤0.005	≤0.025	镁质石灰石	特级品		≥54.5	≤8.0	≤1.0	≤0.005	≤0.025
	一级品	≥53.0		≤3.0	≤1.5	≤0.010	≤0.080		一级品		≥54.0	≤8.0	≤1.5	≤0.010	≤0.080
	二级品	≥52.0		≤3.0	≤2.2	≤0.020	≤0.100		二级品		≥53.5	≤8.0	≤2.2	≤0.020	≤0.100
	三级品	≥51.0		≤3.0	≤3.0	≤0.030	≤0.120		三级品		≥52.5	≤8.0	≤2.5	≤0.030	≤0.120
	四级品	≥50.0		≤3.0	≤4.0	≤0.040	≤0.150		四级品		≥51.5	≤8.0	≤3.0	≤0.040	≤0.150

注：1. 两类石灰石的二至四级品中，硫和磷的含量，供方应定期报出分析数据，但不作考核依据。
2. 根据用户的需要，可供S<0.020%的普通石灰石特级品。

表8 石灰石作为化工等行业原料的质量要求

用途	含量，%						
	$CaCO_3$	CaO	$MgCO_3$	MgO	$Fe_2O_3+Al_2O_3$	SiO_2	其他
制碱	≥90		≤4.0		1		酸不溶物≤3.0
生产电石		≥54		≤1.0	≤1.0	≤1.0	S≤0.1，P≤0.06
制磷肥		≥53			≤3.0		
制氮肥	≥97				≤1		S≤0.15，P≤0.01
制轻质碳酸钙	≥96		≤1		≤0.3		Mn≤0.0045，酸不溶物≤1
制糖	≥95		≤1.5		≤1.5	≤2	$CaSO_4$≤0.2，R_2O≤0.25

2.5.3. 化工原料

石灰石是生产纯碱、电石（碳化钙）、磷肥、氮肥、轻质碳酸钙和食糖的原料。其相应的质量要求列于表8。

2.5.4. 玻璃陶瓷原料

玻璃、陶瓷用石灰石的质量要求列于表9。

表9 玻璃、陶瓷用石灰石的质量要求

用途	含量，%					
	$CaCO_3$	CaO	$MgCO_3$	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3
玻璃						
一级品		>54		<0.15		
二级品		>47		<0.2		
陶瓷	≥96		≤1	≤0.25	≤2	≤0.1

2.5.5. 其他

在农业上石灰石用作改良土壤，可以调整土壤的酸碱度，加速有机物的分解，改善土壤的团粒结构，增加土壤中钙、镁元素的含量，促进农作物增产。在饲养业中用作牲畜和家禽饲料的添加剂，钙是动物骨骼的重要组成成分，饲料中含钙不足，则会造成软骨或骨折。

在环保方面，石灰石粉可以用于燃烧废气的脱硫，酸性废水的中和剂。

不同的用户不仅对石灰石的化学成分有不同的要求，而且对其粒度也有严格的要求。不同用户对石灰石粒度的要求见表10。

表10 不同用户对石灰石粒度的要求

用户及用途	粒度，mm
建材工业	
水泥	无统一要求，一般为30～80
玻璃	0.1～0.5
陶瓷	坯料：100目(0.15mm)筛余量小于1%～2% 釉料：100目(0.15mm)筛余量小于0.1%～0.2%
烧石灰	20～60，50～90，80～120
钢铁工业	
烧结	0～3
炼铁	15～60
化学工业	
制碱	与烧石灰用相同
生产电石	70～150
造纸	重质碳酸钙作填料，325目(0.045mm)筛余量小于1.5%
建筑业	
混凝土骨料	单粒级：10～20，16～31.5，20～40，31.5～63，40～80 连续粒级：5～10，5～16，5～20，5～25，5～31.5，5～40
筑路碎石	与混凝土骨料用相同
铁路道渣	20～70，15～40
农业	
肥料	<1，<2，<4
饲料	<0.09

3. 生石灰

生石灰（quicklime）是石灰（lime）的别称，主要成

分是氧化钙。它们都是氧化钙（另见钙化合物）的俗称。

3.1. 性　质

3.1.1. 物理性质

（1）颜色　大多数生石灰是白色的，杂质可使其呈灰色、深黄或浅黄色。当使用固体燃料时，可使生石灰表面污染成灰色。

（2）气孔率　工业生产的轻烧生石灰的气孔率可达55%，在过高的温度下煅烧导致石灰烧结，使气孔率降至25%左右。死烧白云石的气孔率大约是10%。

（3）密度　氧化钙真实密度约为 3.3g/cm³，高气孔率生石灰块的表观密度可低至 1.5g/cm³，在烧结之后可增至 2.3g/cm³。

（4）堆积密度　堆积密度取决于生石灰颗粒的平均表观密度和颗粒之间的空隙大小。大多数筛分过的商品生石灰的堆积密度在 900～1200kg/m³ 之间，如果含有细颗粒可使堆积密度增大 30%。

（5）硬度　大多数商品生石灰的莫氏硬度为 2～3，死烧白云石的莫氏硬度为 3～5。

（6）熔点　氧化钙和氧化镁的熔点分别为 2570℃和 2800℃，白云质生石灰介于二者之间。

（7）比热容　高钙生石灰与白云质生石灰的平均比热容，在 20℃时分别为 760 J/(kg·K)和 830 J/(kg·K)。随着温度的升高，比热容增大，在 1500℃时生石灰的平均比热容为 910 J/(kg·K)。

（8）安息角　分级严格的块状生石灰的安息角大约为 35°，细粒级含量增多时安息角也随之增大。对于矿仓设计，建议仓壁倾角不低于 60°。

（9）热膨胀系数　线性热膨胀系数（22～1060℃）为 12.9×10^{-6}/K。

3.1.2. 化学性质

生石灰与水反应时水合热为 1140kJ/kg CaO。对于煅烧白云石，水合热为 880kJ/kg CaO·MgO。

生石灰活性的有两种测定方法：一是测定其与水反应时水合热的释放速率，二是测定其水悬浮液与盐酸的反应速率。对于性质一定的石灰石，其煅烧成的生石灰的活性与生石灰的表观密度有一定对应关系，表观密度小，则活性高。

应该指出，水中的杂质对石灰的活性是有显著影响的，因此在测定活性时，应使用有一定标准的蒸馏水。

煅烧白云石的活性比较低，是由于 $Mg(OH)_2$ 在水中的溶解度较低。另外，MgO 在比较低的温度下开始烧结，也是一个原因。

生石灰与水的亲合力很强，是比硅胶吸水力更强的干燥剂。因为其与水蒸气有强的亲合力，在贮存生石灰时应尽力减少暴露在空气中，因为在空气之中有少量的消化（占所需总水量的 1.5%以下），就可显著地降低其活性。

生石灰与水反应时伴随有体积的增大，这一点在贮运生石灰时应充分注意。

生石灰仅在 300～800℃之间与二氧化碳反应。在何种温度下反应，取决于二氧化碳的浓度。

炼钢时生石灰广泛用于中和酸性氧化物，如 SiO_2、Al_2O_3 和 Fe_2O_3，温度选择在能使钙和镁的盐形成熔渣。

氧化钙与碳在 1800℃以上反应生成碳化钙（电石）和一氧化碳。其反应式如下：

$$CaO+3C\longrightarrow CaC_2+CO-460kJ/mol$$

3.2. 生产方法

3.2.1. 原　料

（1）石灰石　用于烧制石灰的石灰石粒度范围比（最大粒度与最小粒度之比）最好是 2，不能超过 3。这样就能使料层有一定的空隙度，使得炉气流动阻力小和传热速度快。窄的级别有助于防止细小颗粒的烧结。

对石灰窑来讲石灰石最好是接近立方体形的，所以最好选用反击式破碎机破碎石灰石。由颚式和辊式破碎机生产出的带有片状的产品，也是可以接受的，因为还不致于导致料层的紧密和空隙率降低。

石灰石必须有一定的强度，不然在炉窑内或在贮运系统中会产生过多的粉料，这样导致炉气流动阻力增大和传热速度降低，并使粒状产物的产率减少。

石灰石内的杂质，在煅烧过程中大部分残留在石灰内。石灰内 SiO_2、MgO、Al_2O_3、Fe_2O_3、S、P、Cl 等杂质的允许含量取决于其用途及质量等级。非均匀分布的杂质（即随粘土含量的增大而增大的那部分杂质）主要集中在细粒级，用筛分的方法筛除这部分（<6mm），就可改善产品的质量。大部分钾、钠的化合物和少部分硫的化合物在煅烧过程中可以除去。大部分来源于燃料的硫的氧化物，吸附于烧成带开始处的石灰表面上，并富集在细粒级内。

（2）燃料　在烧制石灰过程中，燃料是提供热源的。石灰窑可以应用不同种类的燃料，最常用的是煤，焦炭、燃料油和天然气也广泛应用。

正确选择燃料的种类，对于石灰生产是一个非常重要的问题，燃料费大约占总成本的一半左右。一定的窑型需要应用某种确定的燃料，如果应用其他种燃料，可能显著影响热耗量、产量和产品质量。

即使是使用煤为燃料，选择何种煤也是需要经过试验的，特别是对于新窑炉更应注意。大部分窑炉可以使用一种以上的燃料，在这种情况下应选择有最佳经济效益

的燃料。

无烟煤的低位发热值约为 26000～29000kJ/kg，焦炭为 25000～29000kJ/kg，重油为 39500～41000kJ/kg，天然气 33900～38000kJ/m³。为了便于比较窑炉的能耗，一般是将各种燃料折合成标准煤，标准煤的发热值为 29271kJ/kg。

一些用户特别是炼钢厂需要低硫分的石灰。燃料中的硫燃烧后吸附在窑炉烧成带处的石灰上，并形成硫酸钙。在立窑中，燃料中的大部分硫转移到石灰里；而在回转窑中，大部分硫可随着炉气从窑炉中排出，这是因为在回转窑烧成带硫的浓度较低和温度较高。

各种燃料的燃烧特性是不同的。煤粉燃烧时，火焰短而温度高；而天然气燃料的火焰长而温度低。这种不同的燃烧特性，可对产品的质量指标有影响，特别是对 $CaCO_3$ 的残余量及与水的反应性能有影响。

3.2.2. 石灰石的分解

碳酸钙的分解过程是吸热反应，其反应如下：

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s)+CO_2(g)-179.6kJ/mol$$

图 4 为碳酸钙分解时二氧化碳的分压与温度的关系[14]。由图可知，大约在 900℃时该分解压为 101kPa。因此在较低的温度下虽然表面处的焙解可以进行，但要使石灰石完全分解必须在 900℃以上。

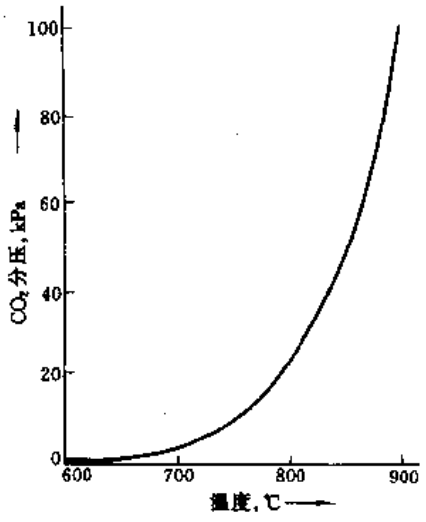


图 4 碳酸钙分解时 CO_2 分压与温度的关系

焙解的机理是比较复杂的，并且包括不同的阶段。其分解过程可以由以下几个阶段构成：①$CaCO_3$ 微粒受热后被破坏，在 $CaCO_3$ 中生成 CaO 的过饱和溶体；②过饱和溶体分解，生成 CaO 晶体；③CO_2 气体解析，向颗粒表面扩散，而后进入窑气内。各个阶段进行的速度取决于颗粒尺寸、温度、焙解的程度以及窑气的成分。

虽然力图制定出数学模型用以模拟(或计算)已观察到的各种效应，但是还没有找到能适用于上述各变量在宽范围内变化的模型。

经过试验可以确定出以下规律[15,16]：①石灰石的颗粒尺寸越大，焙解的时间就越长；②在相同的颗粒尺寸条件下，焙解的温度升高，则焙解的时间可以缩短；③窑气中 CO_2 浓度影响分解速度。在焙解温度相同的条件下，CO_2 的浓度增大，则分解速度减缓；④在 850℃或以下进行焙解，在石灰石颗粒表面生成生石灰，外形尺寸没有显著的变化，理论上讲这时生成的生石灰的气孔率有 54%，所以不太影响石灰石内核的继续分解。如在 900℃以上煅烧，引起烧结，导致气孔率减小和石灰石内核的分解速度降低。

在煅烧时由于石灰石内含有不同的杂质，还伴随发生某些次要的反应。如 $MgCO_3$ 的分解，其反应如下：

$$MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s)+CO_2(g)-121kJ/mol$$

不过 $MgCO_3$ 的分解温度较 $CaCO_3$ 的低，视其重结晶的程度在 500～750℃之间变化[17]。所以加热至 $CaCO_3$ 分解的温度时，得到的 MgO 已大部分失去活性。由于存在过量的 CaO，氧化镁就不参加同其他杂质的反应。游离状态的 MgO 能显著降低熔融温度，可见石灰石中的 $MgCO_3$ 不单是一种惰性物质，它还是一种能够促使生成液相的杂质。

SiO_2 是石灰石经常伴生的矿物，其含量一般不超过 3%～3.5%。纯石英的熔点为 1713℃，但在 700～800℃下就能以固态同碱性氧化物发生反应。石灰石内的 SiO_2 在煅烧过程中与 CaO 发生反应，形成各种硅酸钙。这些硅酸钙是难熔的化合物，在1300～1400℃也不生成熔体。

CaO 与 Fe_2O_3 反应生成各种铁酸钙，亚铁酸钙在较低的温度（800～900℃）下即可熔融。Al_2O_3 在 500～900℃之间开始同 CaO 发生反应，在 1000℃下铝酸钙的生成反应速度加快。铝酸钙能降低石灰的活性。

石灰石内经常含有少量的硫酸盐。石灰中硫酸盐的含量还可以因使用含硫的煤而增加。在较低的温度(低于 400℃）下石灰吸收 SO_2 比吸收 CO_2 快得多。达到 550℃时石灰与 SO_2 反应生成亚硫酸钙，在更高的温度下生成硫酸钙和硫化钙。

$$4CaSO_3 \longrightarrow 3CaSO_4+CaS$$

硫酸盐杂质对石灰石煅烧过程的主要影响是降低液相生成的温度，如同氧化铁一样，硫酸钙是保证硅酸盐水泥熟料具有易烧结性。

硫酸钙的存在还影响石灰的水化过程，使其速度大大减慢。

如果 $CaCO_3$ 在温度较低的情况下进行焙解，水蒸气的存在对 $CaCO_3$ 的分解过程有影响。在 650～750℃之

间，水蒸气的催化作用特别强烈。这是因为水蒸气吸附在晶体表面上，破坏了部分晶格的稳定性。在高温下（1000℃以上）煅烧时，水蒸气的存在对分解过程没有催化作用。

3.2.3. 石灰窑

石灰窑的窑型可分为立窑、回转窑和沸腾窑。在工业生产中，立窑和回转窑得到了广泛的应用。

（1）土窑　在中国农村广泛应用，这种窑可以就地砌筑，投资省，采用间断操作生产石灰，煤和石灰石在窑内混合堆放，点火后经煅烧、冷却、取出，即为石灰产品。这种窑煤耗高达 300kg/t 石灰以上，造成很大的浪费和环境污染。产品质量虽得不到保证，但可用于民用建筑和改良土壤。

（2）普通立窑　普通立窑是中国应用比较广泛的窑型[18]。图 5 为日产 30～40t 石灰普通立窑的结构。

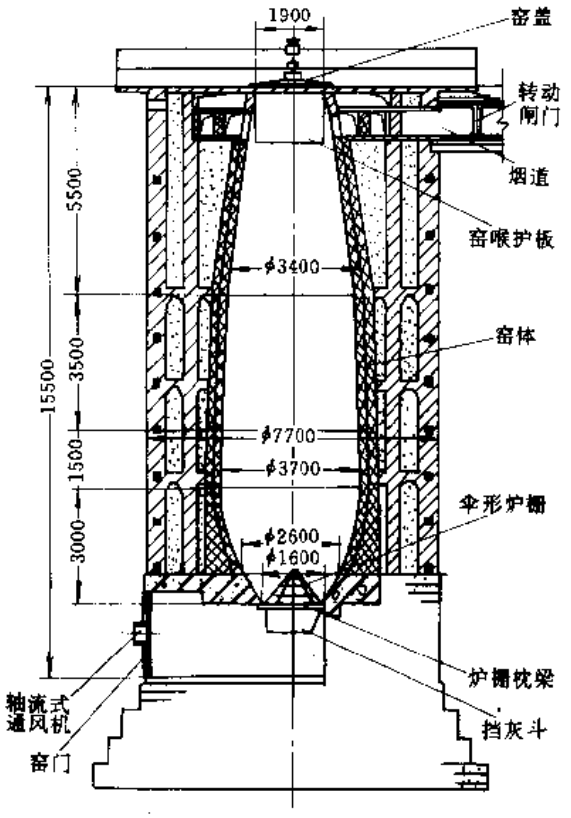


图 5　日产 30～40t 石灰普通立窑结构示意图

普通立窑取得了较好的使用效果，其特点为：①采用曲线锥形的窑身；②在窑的上部设置窑口环形烟道，与烟囱联合排烟，下部采用轴流式风机送风；③采用伞形炉栅，可增大通风面积和均匀卸灰。这种窑的平均煤耗为 150kg 标煤/t 石灰（4390kJ/kg 石灰），平均电耗为 3(kW·h)/t 石灰。窑炉利用系数为 0.4～0.5t/(m³·d)，这种窑主要用于生产建材用和化工用石灰。

（3）机械立窑　这是一种在中国化工工业中普遍采用的立窑[19]，其构造如图 6 所示。炉体内径 φ4.5～5.0m，有效高度 25～30m，有效容积 400～500m³。窑的构造可以保证回收煅烧过程中所产生的 CO_2 气体。

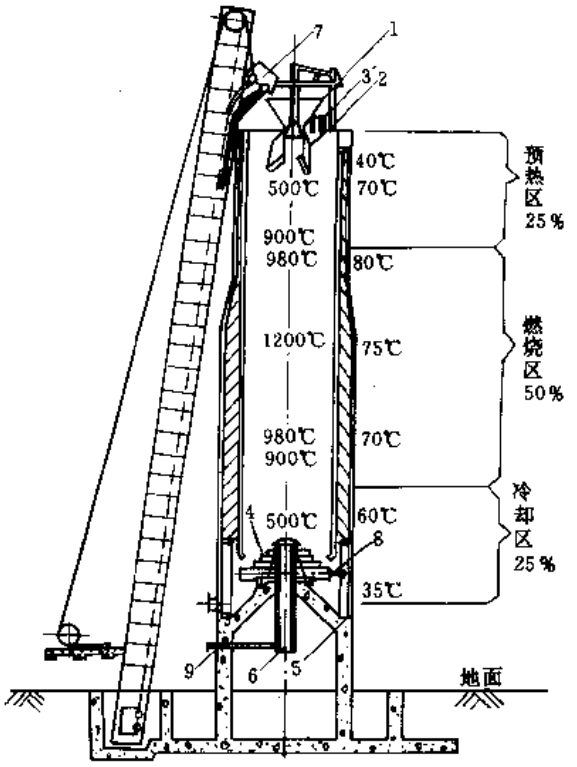


图 6　机械立窑构造简图

1—漏斗；2—撒石器；3—出气口；4—出灰转盘；5—周围风道；6—中央风道；7—吊石罐；8—出灰口；9—风压表接管

将 50～120mm 石灰石及 20～50mm 的焦炭（或无烟煤），按一定比例分别经上料吊罐运至窑顶漏斗，经布料器进行布料，使石灰石和焦炭在窑内均匀平整分布，窑内料层高度应保持距窑顶 2.5～3.5m。空气由窑底中央风道和周围风道进入窑内，风压为 5kPa 左右。石灰石在窑内大约停留 18～24h，煅烧好的石灰经窑底转盘、刮板及星形出灰机卸出。出灰温度应保持 80℃以下。从窑顶出气口排出的窑气含 CO_2 40%～43%，温度在 80～140℃之间，压力为 150～300Pa。

机械立窑的平均煤耗为 170kg 标煤/t 石灰（4976kJ/kg 石灰），平均电耗为 8(kW·h)/t 石灰。

（4）双斜坡式立窑　双斜坡式立窑的构造示意图如图 7 所示。

这种立窑的断面为矩形，尺寸大约为 1.25m×4.20m，最细处的截面积为 5.25m²，有效高度 17～20m，有效容积 135m³，每座窑的日生产能力为 120～175t 石灰。

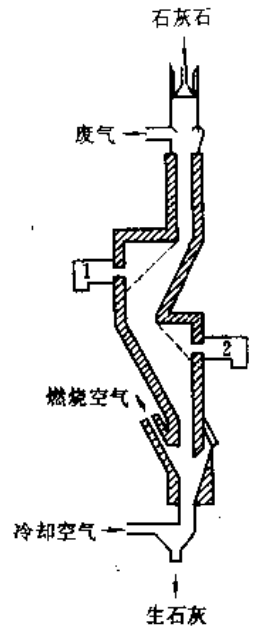


图7 双斜坡式立窑结构示意图
1—上排烧嘴；2—下排烧嘴

该窑有上下两个相对排列的炉膛，石灰石在重力作用下，由上炉膛处移至下炉膛，在此阶段石灰石受到煅烧。炉膛斜壁的坡度大约60°，在炉膛直壁上装有一排烧嘴，这样布置的目的是使石灰石受到均匀的煅烧。燃烧和煅烧所产生的废气预热石灰石后由风机抽出。窑是负压操作，冷空气由石灰出料口吸入，将煅烧好的石灰进行冷却，同时使空气本身得到预热。用风机抽出其中一部分作为燃烧空气（350～400℃）送往烧嘴处。

燃料是焦炭和油或者焦炭和煤气。焦炭以10～20mm小块与石灰石同时装入窑内，油或煤气是通过烧嘴燃烧。

这种立窑的优点是可以煅烧10～60mm的小块石灰石，产品的活性度高，残留CO_2含量低。热耗大约为4600kJ/kg石灰。

（5）并流蓄热式立窑 这种窑由两座或三座相通的窑身组成。图8为由两座窑身组成的并流蓄热式立窑结构[20]。

该窑的操作由两个阶段组成。在第一阶段，燃料经过喷杆喷进炉身Ⅰ，并伴着燃烧空气燃烧，释放出的热量部分消耗于煅烧炉身Ⅰ中的石灰石。从每一座炉身底部抽入的空气，在冷却石灰的同时使本身得到加热。炉身Ⅰ中的热空气与可燃气体（包括煅烧生成的CO_2）发生混合，该混合气体经过横向烟道进入炉身Ⅱ内，温度大约为1050℃。在炉身Ⅱ内，由炉身Ⅰ来的烟气与进入炉身Ⅱ内的冷却空气相混合，在预热了炉身Ⅱ内的石灰石后，由其顶部排出。第二阶段的操作与第一阶段相似，只不过是将同等数量的燃料和燃烧空气给入炉身Ⅱ内，燃烧烟气则由炉身Ⅰ的顶部排出，用以预热此炉身内的石灰石。每一阶段大约维持12min。

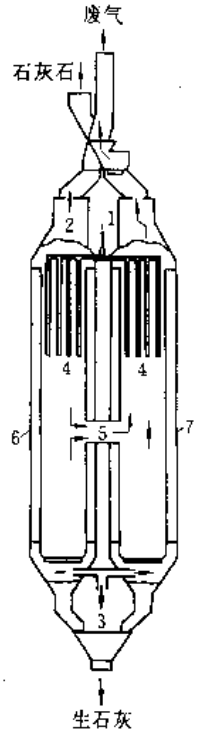


图8 并流蓄热式立窑结构示意图
1—燃料；2—燃烧空气；3—冷却空气；4—横向烟道；5—喷杆；6—炉身Ⅰ；7—炉身Ⅱ

这种窑过去一直采用气体或液体燃料。麦尔兹（Mearz）窑炉公司开发了一种使用煤粉作燃料的窑炉，也称麦尔兹窑。

并流蓄热式立窑的给料粒度为50～120mm。这种立窑的优点是煅烧的石灰质量好，活性度高。由于采用蓄热换热系统，废热得到较充分的利用。热耗为3552～3762kJ/kg石灰。中国武汉钢铁公司、昆明钢铁公司自瑞士引进此种立窑生产活性石灰。

（6）套筒式立窑 套筒式立窑的结构如图9所示。

这种窑的外形为圆筒状，在其中心有一个立式或吊式的圆筒，窑身为环状，以保证热量分布均匀。窑的外筒上，在不同高度相对安置两个燃烧室。在燃烧室朝向窑内的开口处，有耐火材料砌的火桥，将内外筒连接起来，火桥的下面是空间，将物料分开，以保证燃烧烟气均匀进入物料，并释放其热量。上下燃烧室交错排列，以达到气体均匀分布。

上下两个燃烧室将窑的煅烧带分为3段，上段和中段为逆流操作，下段为顺流操作，这种循环方式可以缓冲下燃烧室的温度，以保证煅烧的最后阶段在比较低的温度下进行，有助于获得活性高，残留CO_2含量低的产品。

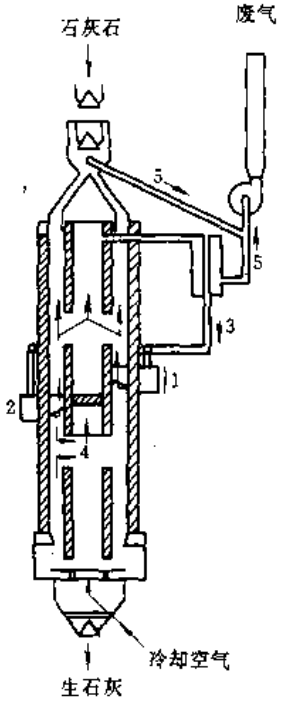


图9　套筒式立窑结构示意图

1—上排烧嘴；2—下排烧嘴；3—送至上排烧嘴的燃烧空气；4—送至下排烧嘴的燃烧空气；5—窑气

套筒式立窑可使用煤气和燃料油，最大给料粒度为50～110mm，热耗大约为4180kJ/kg石灰。

(7) 双梁式立窑（UC窑）　这种窑的结构示意图如图10所示。在预热带的上端设置2～3个排废气管，废气以6.86kPa（700mmH_2O）负压抽走。煅烧带从上部烧嘴梁（B2）的上面开始，到下部烧嘴梁（B1）为止。视窑的大小，上部烧嘴梁有2～4个，下部烧嘴梁有2～3个。烧嘴梁的结构见图10的左图，每个烧嘴梁有20个烧嘴，用水冷却。

双梁式立窑是由美国联合碳化物公司（UC）设计的一种窑型，生石灰日产量可达600t，可与现代大型回转窑相媲美，但基建投资远较回转窑为省。

据生产者报道，石灰的煅烧度可以随燃料和燃烧空气用量的变化在大范围内调节。

这种窑可以使用多种燃料，如天然气、煤气和石油，也可以使用部分焦炭。热能消耗为4438～4752kJ/kg石灰。入窑石灰石的粒度应在50～150mm，以90～140mm为最佳。

(8) NCL气烧窑　这种窑是日本电石工业股份公司开发成功的，窑体是立式圆筒型，窑体周围有周边烧嘴，当窑内径大于2.7m时需有中心烧嘴。窑为负压操作，有一台抽风机从窑顶抽气，因此窑顶有良好的密封。进窑燃料气体热值规定为5016kJ/m^3。因此，如使用热值高的燃料气（如电石炉煤气）时，必须预先稀释后才能进入窑内。该窑结构简单，易操作。中心烧嘴因处于高温区易损坏，且更换困难。单台产量低（最多为150t/d），能耗较高。

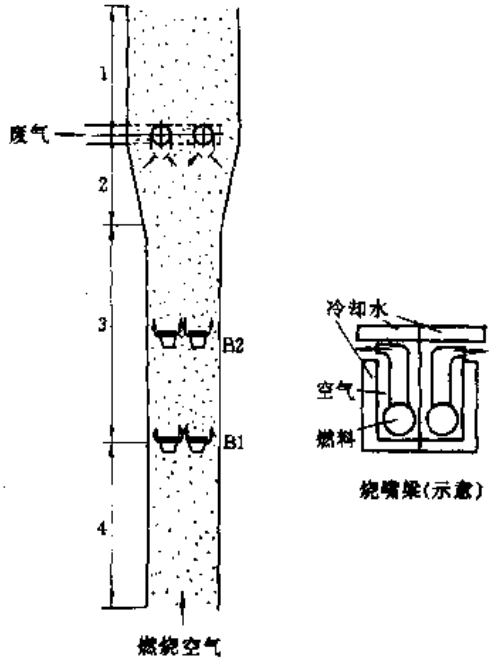


图10　双梁式立窑结构示意图

1—贮仓；2—预热带；3—煅烧带；4—冷却带；B1—下部烧嘴梁；B2—上部烧嘴梁

(9) 回转窑　为了提高热效率，回转窑有不同设计，有带立式预热器和立式冷却器的回转窑机组；有带链算式预热机和算式冷却器的回转窑机组。

带立式预热器和立式冷却器的回转窑结构见图11。

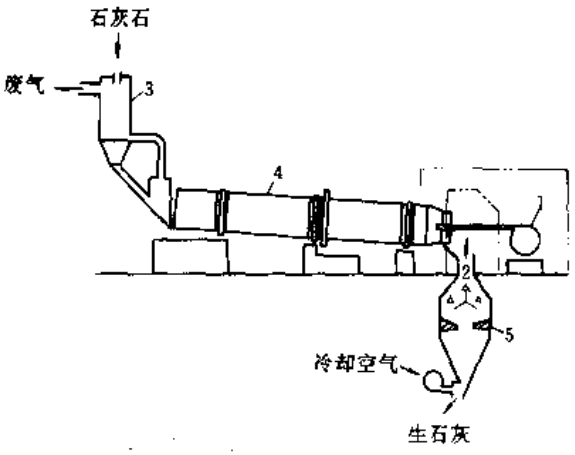


图11　带立式预热器和立式冷却器的回转窑结构示意图

1—烧嘴；2—燃烧空气；3—预热器；4—回转窑；5—冷却器

经废气预热的石灰石进入窑内，窑筒的坡度为3°～5°，转速为1～2r/min，物料随着窑旋转而向前运动，煤气由窑头进入窑内，其燃烧产物使入窑物料得到热量。进入烧成带时，粗粒大部分位于料层表面，被炽热的火焰直接煅烧；细粒大部分位于料层底部，主要是传导加热。由于物料是在不断翻滚着前进，所以传热效率高。物料在1150～1200℃温度下经过一段时间煅烧，碳酸盐几乎完全分解而又不过烧。煅烧好的石灰进入冷却器，在冷却器内空气被预热后作为燃烧空气送入窑内，而石灰则被冷却。

中国武汉钢铁公司使用的回转窑是带立式预热器和立式冷却器的回转窑系统，其规格为ϕ4.2m×50m，产量为600t/d[21]。

中国宝山钢铁公司所使用的是带链算式预热机和水平推动算式冷却器的回转窑，其规格为ϕ3.6m/3.8m×70m[22]，产量为600t/d。

回转窑可以使用煤气、石油或煤作为燃料。其优点是单台机组的生产能力大，能生产CO_2残留量低、活性度高的石灰，操作简单，并可以用一种石灰石生产不同特性的石灰，以满足不同用户的需求。回转窑的缺点是占地面积大，基建投资费用高，能耗比立窑的高，热耗一般为5100kJ/kg石灰，电耗为35(kW·h)/t石灰。

钢铁企业广泛使用回转窑生产活性石灰，虽然投资大成本高，但生产的石灰活性度高，硫、磷含量低，可以缩短转炉炼钢时间，保证钢的质量和减少石灰的用量。

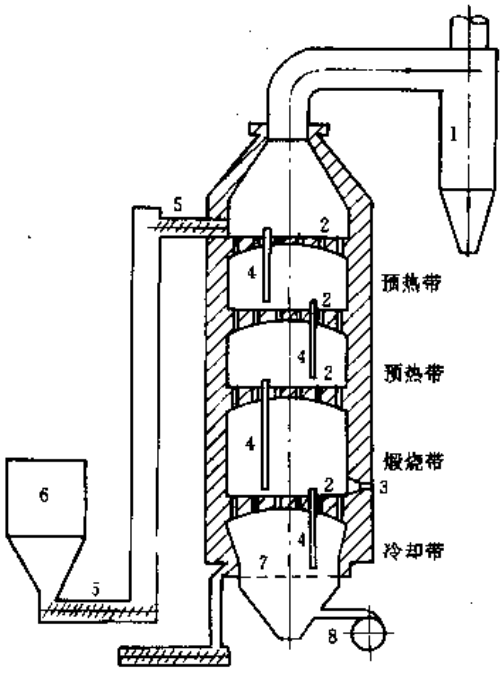


图12 沸腾窑结构示意图

1—旋风分离器；2—多孔板；3—烧嘴；4—下料管；5—螺旋运输机；6—石灰石料仓；7—冷却室；8—送风机

(10) 沸腾窑 这种窑在装料粒度、物料运行方式和窑的内部结构等方面都与一般煅烧设备不同，其结构如图12所示[23]。窑身为圆筒形，由耐火材料砌成的多孔板将炉身分隔成3～5段。破碎至0.2～3mm的石灰石从料仓卸出，经过螺旋运输机、下料管进入预热带，由于多孔隔板的数目不等，预热带可以有1～3段。物料在此被由燃烧室进来的热气体预热到600℃左右。物料与气体混合后便形成一种可流动的气固悬浮体。此悬浮体经由铬钢制的下料管（溢流管）进入燃烧室。燃烧室有8～12个烧嘴，喷出的燃料油与在冷却室里已预热到250～300℃的空气一起燃烧。不用燃料油，也可用天然气或煤粉作燃料。燃烧室的温度保持在950～1150℃之间，使石灰石得到煅烧。煅烧后的石灰通过下料管进入冷却室，经由螺旋运输机排出窑外。加热气体和载料气体所需的正压由鼓风机供给，废气由旋风分离器排走。

3.2.4. 石灰窑气的回收与利用

每生产100t石灰大约需投入175t石灰石和14t无烟煤（或焦炭），可产CO_2 118t，相当于60000m³（标准状态），或含CO_2为35%（体积）的石灰窑气170000m³（标准状态）[24]。石灰窑气中的CO_2约2/3来自石灰石的分解，1/3来自燃料的燃烧。石灰窑气除CO_2外其余部分主要为N_2，此外还有少量的CO、O_2、SO_2、H_2S等气体。由此可见，在石灰生产过程中，石灰与CO_2的产量比（重量）可达1∶1.1以上，CO_2有多种用途，应注意回收利用。石灰窑气的利用主要有如下几方面：

(1) 生产石灰碳化制品 利用石灰粉（4900孔/cm²筛筛余量小于10%）作胶结剂，将未能入窑烧石灰的细粒石灰石（<5mm）作骨料，混合成型后通入窑气，使坯体吸收CO_2固化增强，可生产碳化砖和碳化板。其生产流程如图13所示。

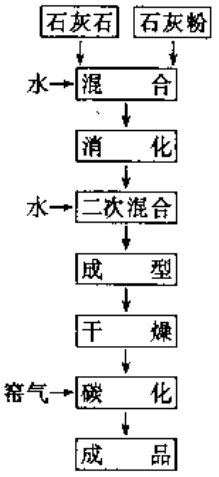


图13 石灰碳化制品生产工艺流程

生产石灰碳化砖和碳化板不仅可以利用废料，而且可以减少由于取土而占用的农田。

(2) 生产沉淀（轻质）碳酸钙　工业上使用的碳酸钙除重质碳酸钙外，还有轻质碳酸钙。轻质碳酸钙是用化学方法生成沉淀而成，故又称为沉淀碳酸钙。

现在工业上生产沉淀碳酸钙的方法是用二氧化碳沉淀法（另见钙化合物），其工艺是将纯度高的致密石灰石装入石灰窑内煅烧成石灰，然后在消化罐中与水配合生成石灰乳，将煅烧过程产生的 CO_2 气经精制后再与石灰乳在碳化塔中反应生成碳酸钙浆状物。其反应如下：

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{煅烧}} CaO+CO_2\uparrow$$

$$CaO+H_2O \xrightarrow{\text{消化}} Ca(OH)_2\text{(石灰乳)}$$

$$Ca(OH)_2+CO_2 \xrightarrow{\text{碳化}} CaCO_3\downarrow+H_2O$$

然后经过脱水、干燥、碎解、分级即可得到成品，其生产工艺流程如图 14 所示。

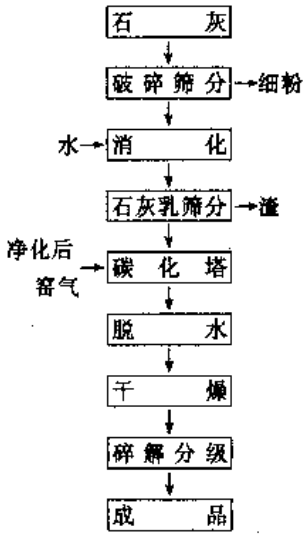


图 14　沉淀碳酸钙生产工艺流程

沉淀碳酸钙主要用作填料，在橡胶、塑料制品中加入沉淀碳酸钙，可以提高产品的硬度、表面光洁度和耐热性能，减少制品的收缩率，并使制品的成本降低。沉淀碳酸钙也可作为纸张和涂料的填料。在制药工业的发酵工艺中，碳酸钙可作为 pH 值缓冲剂。牙膏中碳酸钙的填加量可达 40%。

沉淀碳酸钙的晶形一般呈纺锤状，其长径为 5～12μm，短径为 1～3μm。如在碳化沉淀工序中适当改变工艺参数和添加其他物质，可以获得立方体状、球状或片状的粒径为 0.01～0.1μm 的晶粒，这种沉淀碳酸钙称为胶体碳酸钙，将其掺入橡胶、塑料和纸浆中，可以产生补强、增白、增大吸油量等新的附加特性[25]。

沉淀碳酸钙的质量要求见表 11。

表 11　沉淀碳酸钙的质量要求（HG 2226—91）

项　　目		指　　标		
		优等品	一等品	合格品
$CaCO_3$(干基),%	≥	98.0	97.0	97.0
pH 值(10%悬浮液)		8.0～10.0	8.0～10.5	8.0～10.5
挥发物(105℃),%	≤	0.40	0.70	1.00
酸不溶物,%	≤	0.10	0.20	0.30
沉降体积,mL/g	≥	2.8	2.6	2.4
Fe,%	≤	0.08	0.10	0.10
Mn,%	≤	0.006	0.008	0.010
筛余物,%	≤			
125μm 筛		0.005	0.010	0.015
45μm 筛		0.30	0.40	0.50
白度	≥	90.0	90.0	

食品中添加少量沉淀碳酸钙（不超过 2%），可以满足人体对钙的摄取。作为食品添加剂的沉淀碳酸钙的质量要求按 GB 1898—80 规定执行。要求 $CaCO_3$（干基计）≥98.5%，干燥失重≤1%，酸不溶物≤0.10%，钡盐（以 Ba 计）≤0.05%，重金属（以 Pb 计）≤0.003%，砷≤0.0004%，铁≤0.04%。

药用沉淀碳酸钙执行中华人民共和国卫生部 WS_1 141—83 标准，主要控制酸不溶物、钡盐、镁盐及碱金属盐、铁盐、重金属和砷盐等项指标。

(3) 生产液体 CO_2 和干冰　二氧化碳气体在常温下用 7MPa 的压力压缩即可变成无色液体。液体 CO_2 在 7.5MPa 压力下蒸发，温度降低到三相点（−56.5℃）以下即可生成固体二氧化碳（干冰）。

二氧化碳是制药和食品饮料的一种重要原料，在机械铸造业中用于造型工艺，如砂型快速干燥，碳化成型。在电子工业中用作电子元件的低温保护焊接。农业上用二氧化碳促进蔬菜的生长。石油工业利用液体二氧化碳洗井，提高石油产量。在科研上用液体二氧化碳作为致冷剂，同时二氧化碳又是消防灭火剂，干冰可用于人工降雨。

石灰窑气中 CO_2 的浓度在 25%～40%之间，不能直接用来生产液体 CO_2，需先经净化和浓缩。目前中国大多数企业使用碳酸钠水溶液吸收低浓度二氧化碳，其反应如下：

$$Na_2CO_3+CO_2+H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$$

得到的碳酸氢钠水溶液，再加热时很容易分解为二

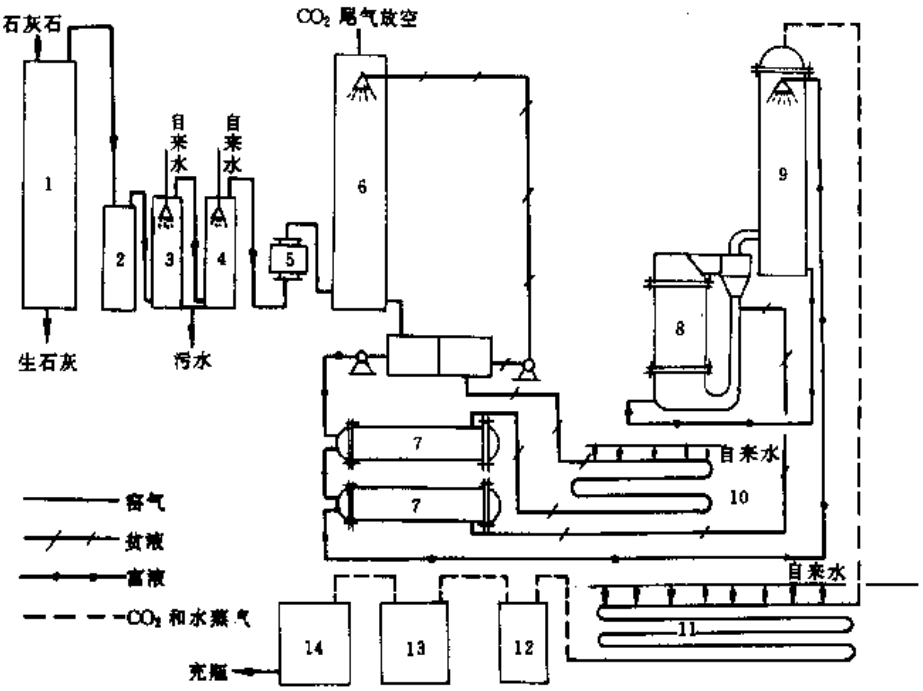


图15 回收窑气中 CO_2 的工艺流程

1—石灰窑；2—沉降罐；3—除硫塔；4—洗气塔；5—鼓风机；6—吸收塔；7—交换器；8—煮沸器；9—脱析塔；10—贫液冷却器；11—CO_2 冷却器；12—消毒罐；13—气柜；14—压缩机

氧化碳和碳酸钠，其反应如下：

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

复原的碳酸钠再去吸收二氧化碳，析出的二氧化碳经冷却，压缩即可成为液体 CO_2。

回收窑气中 CO_2 的工艺流程如图15所示。

从石灰窑顶部排出的窑气，经旋风除尘器或降尘室除去大部分尘粒后，进入除硫塔和洗气塔，进一步水洗除尘和脱硫。进入洗气塔的粉尘主要是石灰粉和石灰石粉，在被水捕集之后可以与溶于水的 SO_2 结合，生成亚硫酸钙沉淀，从而促进了 SO_2 在水中继续溶解，这些粉尘实际上起了某种有益的作用。这一过程的反应如下：

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 + CaO \longrightarrow CaSO_3\downarrow + H_2O$$

$$H_2SO_3 + CaCO_3 \longrightarrow CaSO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

净化后的窑气送入吸收塔吸收，未被碳酸钠水溶液吸收的尾气放空，从吸收塔底部排出的富液流入富液池，之后与煮沸器中部引出的贫液在交换器内进行换热，富液经换热后送入脱析塔（再生塔）顶部，用蒸汽供给煮沸器热量，使富液中溶解的 CO_2 析出，变成贫液后再进行下一次循环。由脱析塔排出的带有水蒸汽的 CO_2 经冷却、压缩机压缩液化、装瓶即为成品。

食品工业用液体 CO_2 的质量指标GB 10621—89（见二氧化碳）。工业用液体 CO_2 的质量指标见表12。

表12 工业用液体 CO_2 的质量指标（GB/T 6052—93）

项目		指标		
		优级品	一级品	合格品
二氧化碳，%（体积）	≥	99.8	99.5	99.0
水分，%（重量）	≤	0.05	0.2	0.4
油分		不得检出	不得检出	
气味		无异味	无异味	

3.2.5. 磨 粉

建筑行业使用生石灰，需经过加水消解、除渣，沉淀，除去多余水分，形成膏状物方可使用。这样对用户既不方便，又造成废渣和碱性废水污染环境，而且这种加工方法还受季节的限制。

如果将生石灰直接细磨，制成生石灰粉，使用时则可省去淋灰工序，减少对环境的污染同时还节省场地。建筑用生石灰粉的质量指标见表13。

表 13　建筑用生石灰粉的质量指标（JC/T 480—92）

项　目	钙质生石灰粉			镁质生石灰粉		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
CaO+MgO，% ≥	85	80	75	80	75	70
CO_2，% ≤	7	9	11	8	10	12
0.9mm 筛孔的筛余量，% ≤	0.2	0.5	1.5	0.2	0.5	1.5
0.125mm 筛孔的筛余量，% ≤	7.0	12.0	18.0	7.0	12.0	18.0

生石灰粉除用于建筑外，还可用于冶金、化工、水处理和公共卫生等方面。

生石灰的细磨设备可以采用球磨机或管磨机。细磨生石灰时常常加入助磨剂，最常用的助磨剂是乙二醇和丙二醇，加入量为生石灰的 0.2%（重量）以下。助磨剂在加入之前应先溶于水，水量为生石灰的 1.5%（重量）左右。为使助磨剂分布均匀，提高效果，应以喷雾的方式加入。

3.3.　用途和质量要求

3.3.1.　钢铁冶炼

在铁精矿烧结生产中加入 1%～6%的生石灰，可显著地提高烧结机的生产能力。生石灰粉还应用于铁水包内生铁装入炼钢炉前的脱硫。

石灰是转炉炼钢的重要辅料，在提高转炉冶炼效率及控制钢的质量上，可以说除选用优质的活性石灰外，尚无更好的办法。

中国上海宝山钢铁公司转炉炼钢所需活性石灰的质量标准见表 14[22]。

表 14　转炉炼钢用活性石灰的质量指标

项　目		指　标
化学成分，%		
CaO	>	91.3
MgO	<	0.70
SiO_2	<	2.80
S	<	0.025
P	<	0.005
粒度，mm		3～30
活性度(4mol/L HCl)，mL	>	360
残留 CO_2，%	<	2

转炉炼钢活性石灰的消耗量大约为 50kg/t 钢。生石灰是用以中和酸性氧化物，以生成碱性熔渣。恰当的形成熔渣是转炉炼钢所必需的。合适的石灰粒度和活性度是具有足够表面积和快速生成熔渣的保证，并可避免过多的细粒损失。石灰的另外作用是脱硫和脱磷。

煅烧白云石也补加在碱性转炉内，以降低渣的粘度和保护碱性的耐火炉衬。

在电炉炼钢过程中，也应用生石灰与有关氧化物反应生成炉渣，其作用与在转炉炼钢过程中的相似。

炉外精炼也需要向盛钢桶喷石灰粉进一步脱硫。中国太原钢铁公司第二炼钢厂冶炼硅钢时所用活性石灰的质量指标见表 15。

表 15　冶炼硅钢所用活性石灰的质量指标

项　目		指　标
化学成分，%		
CaO		93.01
MgO		0.33
SiO_2		2.99
Al_2O_3		0.69
S		痕量
P		0.01
水分	<	0.5
烧碱，%	<	1.0
粒度，mm		0.125～10

3.3.2.　生产碳化钙

碳化钙(电石)是在电炉内把生石灰和焦炭加热到 2000℃的反应产物，生石灰块的粒度一般为 8～50mm，其中 SiO_2 含量不应超过 1.5%～2.0%，MgO 含量不应超过 1%，P_2O_5 含量不应超过 0.025%。

生产 1000kg 电石，大约需要 940～990kg 生石灰，消耗电能 2900～3000kW·h。工业生产的电石大约含 80%左右的 CaC_2。

电石用来发生乙炔，作为有机合成的基本原料，以及氧炔切割和氧炔焊接(气焊)用的气体。电石与水反应生成乙炔，其反应如下：

$$CaC_2+2H_2O \longrightarrow C_2H_2+Ca(OH)_2$$

此时的副产物为不纯的消石灰，可用制造灰砂砖和建筑用砂浆。

在工业上还用碳化钙和氮气制造石灰氮，石灰氮的有效成分是氰氨化钙，主要用作氮肥和除草剂。其反应如下：

$$CaC_2+N_2 \longrightarrow CaCN_2+C+288.6kJ/mol$$

因为反应是剧烈放热的，因此将参加反应的成分加热到 800℃左右就足以氮化，以后不再供给热量反应仍可进行。

3.3.3. 生产加气混凝土

生产加气混凝土用砂、石灰、水泥、粉煤灰、水等各种组分，而且计量必须十分精确。在混合过程将要结束前加入铝粉，加入量一般为300～400g/m³加气混凝土，主要根据所需成品的表观密度而定。加气混凝土的表观密度大约为0.7g/cm³。

3.3.4. 浮选药剂

用浮选方法富集有色金属矿时，石灰得到了广泛的应用。在硫化铜矿浮选时，用石灰作为pH值调整剂，使矿浆pH值调至11左右，防止黄铁矿浮起，从而有利于铜矿物浮选。

在浮选分离闪锌矿和黄铁矿时，由于石灰改变矿浆pH值，也使黄铁矿产生抑制。

4. 消石灰

消石灰或熟石灰（hydrated lime；slaked lime）是氢氧化钙（另见钙化合物）的俗称，又称石灰乳（lime milk）。

4.1. 性 质

4.1.1. 物理性质

（1）颜色 干燥的纯消石灰是白色的。用白度计测定市售普通消石灰的白度为85%～90%（以MgO为100作标准）。如果原料过烧或含有大量杂质，则略带黄色或灰色。

（2）密度 消石灰的密度一般为2.20～2.30g/cm³，含MgO的消石灰密度较大。例如含MgO 25%～30%的消石灰，其密度为2.7～2.9g/cm³。

（3）堆积密度 消石灰的堆积密度波动于0.4～0.5kg/L之间。

（4）硬度 氢氧化钙的莫氏硬度介于2～3之间。

（5）粒度和比表面积 生成的消石灰的粒度与生石灰的特生、消化温度、消化方法等因素有关。因此有的消石灰的粒度只有0.01μm，而有的却大于10μm。粒度组成不同自然就影响其比表面积的大小，用BET氮吸附法测定出的消石灰比表面积大约在15～32m²/g之间波动，用透过法测定出的Blaine比表面积在1.5～5.8m²/g之间。中国规定建筑用消石灰粉的粒度为0.125mm筛筛余量不大于3%～15%（JC/T 481—92）。

（6）溶解度 氢氧化钙在水中的溶解度随温度的升高而减小。氢氧化钙在不同温度下的溶解情况见表16。

溶解度受到许多无机和有机化合物的影响。工业生产的消石灰的溶解度要比纯化学氢氧化钙的溶解度高5%～10%，因为工业生产的消石灰中含有促进溶解的盐类。

表16 $Ca(OH)_2$在不同温度下的溶解情况

温度，℃	在100g饱和溶液内的溶解重量，g	
	$Ca(OH)_2$	折合CaO
0	0.185	0.140
10	0.176	0.133
20	0.165	0.125
30	0.153	0.116
40	0.140	0.106
50	0.128	0.097
60	0.116	0.088
70	0.104	0.079
80	0.092	0.070
90	0.081	0.061
100	0.071	0.054

（7）可塑性 石灰膏的可塑性是建筑用消石灰的一个重要指标。可塑性可直接用专门的仪器来测定，也可用石灰膏中残余含水量或石灰浆的沉降体积作为可塑性指标。石灰膏的可塑性取决于石灰的煅烧温度和消化条件，因为这些因素决定了消石灰的颗粒大小。

（8）比热容 氢氧化钙的比热容随着温度的上升而增大。在0℃时为1130 J/(kg·K)，50℃时为1210 J/(kg·K)，在0～100℃之间平均为1210 J/(kg·K)，400℃时约为1550 J/(kg·K)。

（9）热膨胀系数 三斜晶系氢氧化钙的线性热膨胀系数，沿主轴方向为3.34×10^{-5}/K，垂直于主轴方向为0.98×10^{-5}/K。

4.1.2. 化学性质

粉末状消石灰粉与氯气可反应生成漂白粉。将CO_2通入石灰水中，则可出现$CaCO_3$沉淀，如果CO_2过剩，则生成碳酸氢钙。在无水的条件下，氢氧化钙吸收CO_2生成碳酸钙和水。二氧化硫与水溶液中的氢氧化钙生成亚硫酸钙，与三氧化硫则生成硫酸钙。

氢氧化钙与强酸中和生成中性盐，与弱酸生成碱性盐。

在未发展电解食盐水生产氢氧化钠的方法之前，则使石灰水与碳酸钠发生苛化反应生产氢氧化钠。

在CaO浓度很低时（<0.1g/L），其溶液的pH值即可达11.3，25℃时饱和溶液的pH值约为12.5。

4.2. 生产方法

4.2.1. 原 料

（1）生石灰 生石灰的组织结构主要取决于煅烧温度，次要的影响因素是煅烧时间。根据生产中使用的窑内温度，可分成轻烧石灰、中烧石灰和硬烧石灰。

石灰的煅烧度对其表观密度（气孔率）、气孔大小

(比表面积)、晶粒大小、活性度等有显著的影响，因而也就影响其消化速度。消化速度随着生石灰煅烧度的加深而降低。

图 16 为各种煅烧度石灰的湿法消化曲线。图中 3 种不同煅烧度石灰的湿法消化速率（℃/min）曲线是明显不同的。

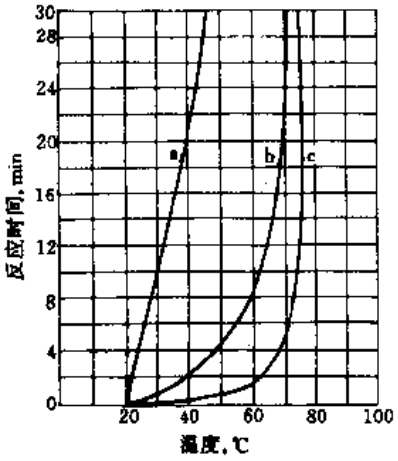


图 16　各种煅烧度石灰的湿法消化曲线
a—硬烧；b—中烧；c—轻烧

煅烧温度对生石灰消化产物的粒度分布有影响，轻烧石灰消化后粉末细腻，而硬烧石灰则变粗。生石灰消化产物的粒度分布情况见表 17。

表 17　生石灰消化产物的粒度分布

粒度，μm	消化产物的粒度分布，%				
	900℃①	1000℃	1100℃	1230℃	1400℃
0.01～1	95	80	50	25	20
1～2	5	15	18	14	6
2～6		5	28	36	26
6～10			4	21	21
10～20				4	25
>20					2

① 本行为所用生石灰的煅烧温度。

生石灰进行消化时的粒度，一般根据设备和消化方法而定，在一些情况下需破碎到小于 20mm。

(2) 水　水中含有的杂质能明显地影响石灰活性度的测定结果，但水质对工业用消石灰的质量影响不大。

4.2.2.　生石灰的消化

生石灰的消化过程是放热反应，其反应式为：

$$CaO(s)+H_2O(l)\longrightarrow Ca(OH)_2(s)+66.6kJ/mol$$

消化时的放热速度主要取决于石灰的煅烧温度，可以是爆炸式的，也可以延续几天。煅烧温度低，得到的石灰活性度较高，而活性石灰消化速度较快，一般块度为 100mm 左右的石灰，在 4～5min 之内就可完全消化。随着煅烧温度的提高，石灰的消化时间延长。过烧的石灰因其颗粒之间空隙小，结构致密，水不易渗入其内部，与水反应速度缓慢。

4.2.3.　消化设备

石灰的消化设备可分为湿法的和干法的。

(1) 简易湿法消化槽　在小型建筑工地上，在木制消化槽内进行石灰消化，即在石灰块上浇水，不停地用耙子耙动，直至放热过程基本结束，消化了的石灰流入就地砌筑的消化池内进一步消化，沉降相当时间后，排掉多余的水分，待石灰膏表面显出裂纹时即可应用。而未消化的石渣用人工由消化槽内排出。

(2) 湿法化灰机　湿法转筒式化灰机的构造示意图如图 17 所示。

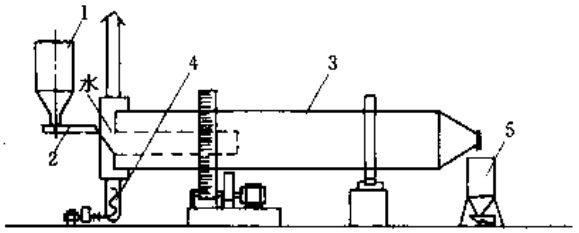


图 17　湿法转筒式化灰机构造示意图
1—灰仓；2—给料机；3—化灰机；4—返砂储仓；5—清砂机

化灰机圆筒直径 1.4～2.5m，长度 12～15m。筒体水平或略有倾斜（坡度约 1.5%）安装，筒体支持在前后两对托轮上，由大齿圈传动，转速为 3～5r/min。为了防止热损失，筒体外采用泡沫聚氨酯保温，筒体内衬以耐磨衬板。石灰和化灰用水给入到前端的套筒内。套筒的长度约为筒体长的 1/3，套筒前部 1/2 不开孔，后部 1/2 有 φ18mm的孔眼。筒体的后端装有筛分返石、返砂的筒筛。大于 40mm 的返石配入新石灰石再入窑煅烧，粒度介于 18～40mm 之间的返砂用作建筑材料或铺路。消化好的石灰乳由筒体与内套筒之间的环形空间处排出。

这种化灰机的优点是构造简单，操作方便，其缺点是加入的化灰水有一部分化灰机前端形成短路，因此石灰乳的浓度偏低和石灰乳内含砂量较高。

湿法化灰机的产物为石灰乳，含 CaO 的浓度大约为 230g/L，这种化灰机主要用在制碱工业中。

(3) 干法化灰机　干法化灰机主要是在生产消石灰的企业中得到应用，目前使用的设备大都连续生产，制得的消石灰质量可靠，干消化设备流程示意图如图 18 所示。

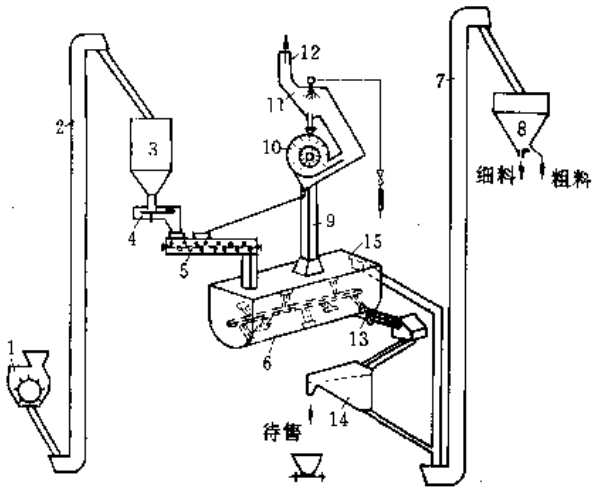


图18 干消化设备流程示意图

1—石灰块破碎机；2—生石灰提升机；3—料仓；4—圆盘给料器；5—螺旋式预搅拌器；6—消化槽；7—熟石灰提升机；8—分离器；9—废气管；10—湿式通风机；11—喷雾室；12—排气烟道；13—螺旋运输机；14—振动筛；15—溢流槽

进行消化的块石灰先进入锤式破碎机内碎至15mm以下，然后送至螺旋式预搅拌器，在此加入经过除尘设备预热的水，使石灰与水接触。潮湿的物料从螺旋搅拌器出来落入消化槽内，在此进行消化反应。消化槽内装有搅拌器以促进反应。由于产生大量蒸汽，从而形成一个流动床，消化好的颗粒经溢流槽排出。未消化好的颗粒继续留在消化槽内消化，未消化的残余物由螺旋运输机排出，送至振动筛筛分。筛下产物与由溢流槽排出的产物合并送至旋风分离器，可得出粗、细两种产品。筛上产物即为不消化的石渣，作为他用。

由于加入的一部分水被加热蒸发，因此加入的水量大约为理论用量的2倍。废气夹带的石灰粉尘在喷雾室被喷水冲下，水被加热至90℃左右进入螺旋式预搅拌器内。

对于难消化的石灰，如白云质石灰，在美国采用加压消化法[26]。将生石灰和水直接加入到一个圆筒形高压容器内，或经过预混合器将部分消化的石灰加入高压容器内。不论何种情况均以过量的水进行消化，水量为理论量的2倍。由于反应放热，高压容器内产生0.2～0.8MPa的压力，加速了消化。打开出料装置后，消化物料高速流入解压室，由于突然解压，过剩的水蒸发，解压室底部的熟石灰由卸料装置排出。

4.3. 用 途

消石灰在许多工业部门，如建材和建筑、冶金、化工、环保等工业部门得到广泛应用。

4.3.1. 建材和建筑业

(1) 制灰砂砖 使消石灰与砂子按一定比例充分混合后，在压砖机内压制成型，送入蒸压釜内（蒸汽压约1MPa，温度约为180℃）养护数小时，即成为产品。在生产过程中必须确保消石灰不膨胀，否则生产出的灰砂砖会产生裂隙和尺寸过大。

(2) 配制灰浆 消石灰用于配制各种用途的石灰水泥砂浆。虽然用消石灰部分替代水泥会导致抗压强度有所降低，但有以下好处：增大砂浆的塑性和与水的和易性，增大砂浆与砌筑物附着力。这种砂浆有更高的柔韧性而不产生爆裂。

(3) 稳定地基 稳定地基可以使用干消石灰粉或石灰乳。在犁耙土壤之前应在其上均匀撒布消石灰粉，经过犁耙、压实之后，在常温下能够生成类似雪硅钙石（$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$）的硅酸钙水合物。增大了土壤的抗压强度，可以稳定公路、建筑物的地基。对于干燥的上壤使用石灰乳更有利。石灰乳也可在压力下注入土壤层。

4.3.2. 化工和矿业

(1) 苏尔维法（Solvay process）制碱中回收氨 苏尔维法是将氨（NH_3）和二氧化碳（CO_2）引入氯化钠水溶液中，生成碳酸氢钠沉淀，其反应方程为：

$$NaCl+NH_3+CO_2+H_2O \longrightarrow NaHCO_3\downarrow+NH_4Cl$$

碳酸氢钠经煅烧后即成为纯碱（碳酸钠）：

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3+CO_2+H_2O$$

石灰在苏尔维中的作用是从氯化铵水溶液中回收氨：

$$2NH_4Cl+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2+2NH_3+2H_2O$$

由于苏尔维法制碱既需要二氧化碳，又需要石灰，因此石灰立窑是碱厂的组成部分。生产1t纯碱（98.8%）平均需1.1～1.2t石灰石。氯化钙作为碱厂副产品产出。

(2) 制造苛性钠 在电解法制苛性钠未开发之前，制取苛性钠的传统方法是将纯碱溶液苛化。

$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NaOH+CaCO_3\downarrow$$

(3) 制漂白粉 氯气与消石灰反应后生成次氯酸钙和氯化钙的粉状混合物，称之为漂白粉，其反应如下：

$$2Ca(OH)_2+2Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO)_2+CaCl_2+2H_2O$$

过去漂白粉多用作自来水的消毒剂，但自从氯气能够大量制取，并能安全地液化、运输以后，漂白粉的地位就降低了，现漂白粉多用于木浆的漂白。

(4) 制氧化镁 将高镁生石灰消化后加入海水或盐

湖卤水中，使其中的可溶性镁盐转化为氢氧化镁沉淀。

$$MgCl_2+Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow+CaCl_2$$

氢氧化镁沉淀经煅烧后成为氧化镁，作为耐火材料，或将其转化为氯化镁，用于电解法生产金属镁。

4.3.3. 环境保护

(1) 水处理[27]　消石灰用于水处理可降低水的暂时硬度和永久硬度。暂时硬度是由溶于水中的钙、镁的酸式碳酸盐引起。氢氧化钙能使可溶的碳酸氢钙和碳酸氢镁生成不溶的碳酸盐。

$$Ca(HCO_3)_2+Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3\downarrow+2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2+2Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow+2CaCO_3\downarrow+2H_2O$$

永久硬度是由钙、镁的氧化物和硫酸盐引起的，加入氢氧化钙和碳酸钠可降低水的永久硬度。

$$CaSO_4+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+Na_2SO_4$$

$$MgSO_4+Ca(OH)_2+Na_2CO_3 \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow+CaCO_3\downarrow+Na_2SO_4$$

水的软化过程中 pH 值可升至 11 以上，经过 1～2d 降至 8～9，在此过程中还可杀死细菌。

消石灰还可用作酸性水的中和剂，去除污水中的重金属离子。

(2) 烟气除硫和煤气脱硫　发电厂燃料中含硫量可高达百分之几，在燃烧过程中硫被氧化成二氧化硫和三氧化硫，如不采取措施，就随烟道气一同进入大气，会严重污染环境。

对于煤在燃烧前进行洗选，可除去大部分硫铁矿硫，在工艺上和经济上都比较容易实现。对于石油实现燃烧前脱硫则比较困难。

减少二氧化硫污染的另一途径是在燃烧过程中除去 SO_2。最初是向燃煤或燃油锅炉炉膛内喷白云石粉，脱硫率只有 30%左右。试验证明，喷消石灰（或生石灰）粉的效果比白云石更好。之后是向锅炉烟气内喷干的消石灰粉，反应产物与粉煤灰一道收集并进行处理。用普通消石灰脱硫率只有 50%～60%，消石灰的利用率低于 40%[28]。现在开始应用比表面积大的活性石灰代替普通消石灰。

煤气脱硫可用石灰乳喷散在流动的煤气中，反应产物是亚硫酸钙，经氧化后生成可出售的石膏。用此方法脱硫率可达 95%，消石灰的利用率可达 90%。

4.3.4. 轻工业

(1) 制革　在皮革工业中石灰乳用于兽皮除毛。将经过浸水和刮肉的兽皮浸入含有硫化物的石灰乳内，即可除毛。处理 100kg 干兽皮大约需 $Ca(OH)_2$ 4～8kg。

(2) 制糖　用甜菜制糖，石灰是一种不可缺少的辅助原料。对压榨甜菜得出的糖汁，需用石灰乳处理，使杂质生成有机酸和磷酸的钙盐。过滤后，用二氧化碳中和，使溶于糖液中的氢氧化钙成为碳酸钙沉淀，然后再用过滤的方法除去沉淀，使糖液得到净化。

用甜菜制糖需用大量的石灰（250kg/t 糖）和二氧化碳，所以用甜菜作原料的制糖厂，一般都自设石灰窑。

由于用甘蔗榨出的糖汁比较纯净，用甘蔗作原料的制糖厂石灰消耗量不大，一般为 5kg/t 糖。

5. 贮运、安全和环境保护

5.1. 贮　运

(1) 石灰石　经过筛分的粗粒级石灰石可用矿仓或露天堆栈贮存，细粒级石灰石一般用矿仓贮存。由于石灰石是体积大价格低的产品，铁路运输的距离一般不超过 100km。如果是水路运输，还可运至更远的距离。短距离运输可用自卸卡车。粗粒级石灰石可用一般车辆运输，细粒级石灰石用压缩空气卸料的车辆运输。

(2) 生石灰　生石灰应贮存在密封的矿仓内，仓底应装有封闭良好的卸料装置，以降低大气中水分和二氧化碳与生石灰的反应，并防止灰尘散布。

粒度在 5mm 以上的生石灰，一般需用带封盖（或苫布）的车辆运输，以降低生石灰与大气的接触和控制灰尘飞扬。运输粒度小于 5mm 的生石灰常用有压缩空气卸料装置的车辆运输。袋装出售的生石灰，每袋重量不超过 50kg。袋装石灰不能贮存过久，因为贮存过久会由于从大气中吸湿而造成体积膨胀，将包装袋撑破。

如果不可能建设完全封闭的矿仓，生石灰可贮存在有混凝土地面的用隔墙分隔开的建筑物内，但时间不宜过长。如果用气密封苫盖材料把生石灰堆盖好，则可保存较长的时间。

不应在建筑物墙壁处堆存过多的石灰，以免生石灰吸湿后体积膨胀，对建筑物墙壁施加水平推力。

应该避免生石灰与可燃物接触，尤其是有渗水危险的情况下更是如此。

如果是农用石灰，有时可在不隔绝大气的条件下堆存几个月，即使吸入水分和 CO_2，对以后使用无大影响。

(3) 消石灰　消石灰贮存在密封的筒形仓内，以降低大气中 CO_2 与消石灰的反应和控制灰尘飞扬。消石灰可用有压缩空气卸料装置的车辆运输，还有一部分是装袋出售，每袋重量一般不超过 40kg。

消石灰的流动性在很大范围内变化，视消石灰的充气量、水分和其他因素而定。

5.2. 安　全

开采石灰石的矿山与其他矿山有着同样需要采取安全的措施，注意各个生产环节，特别是爆破作业时的安

全。在加工过程中使用许多运输和破碎设备，应加防护栏杆和安全罩。物料的破碎、筛分和转运处需注意通风防尘。灰尘的允许浓度为 $CaCO_3$ 10mg/m³。

石灰窑上的操作人员需注意一氧化碳中毒，尤其是在土立窑上操作这种危险更大。

生石灰的加工及运输过程中更应注意防尘，因生石灰粉可以灼烧皮肤和眼睛。

生石灰在贮存和运输过程中应注意防雨防潮，因生石灰遇水可发高热，而发生火灾。

5.3. 环境保护

石灰石矿山的开采，不可避免地破坏了自然地貌。由于堆积剥离的废石，需占用许多山地和农田，这不利于农林业的发展和环境保护。

中国已有不少石灰石矿对已占用的田地进行复垦，将地表的剥离物覆盖在排土场表面，形成 0.5m 厚的覆盖层，可以植树造林或种植农作物。

还有的矿山利用临近大城市的优势，将排土场修建为足球训练中心和仓贮基地，收到了很好的经济效益和社会效益。

对石灰石加工和石灰生产过程中产生的灰尘必须给予充分注意，废气排空时必须达到国家的排放标准。

据估算，每生产 100t 石灰，可产生 118t CO_2 气，但目前在中国只有小部分石灰窑回收利用了 CO_2，其余均直接排放到大气中，这不仅浪费了宝贵的资源，而且也污染了环境，增大了大气层的温室效应。

回收利用石灰窑气的社会效益是十分明显的，因为在回收利用过程中，对窑气中的 SO_2、H_2S 等有害气体必须进行预处理，所以回收利用窑气后排出的尾气，一般均已达到了无害排放的标准。

6. 检测和分析

要以经济合算的方式获得优质石灰石、生石灰和消石灰，没有严格的质量检验和生产过程的控制是不可能的。

由于石灰石是一种天然产品，其化学成分有时波动很大，因此必须在采石场就开始控制。在有经验的情况下，可以根据外观进行分采，但是为了获得精确的数据和达到较好的稳定性，必须对石灰石的成分进行持续的化验。

除了化学成分之外，成品的物理性质也必须满足要求。

生产过程中的检验，基本上可以分为：①各工序在制品的检验；②出厂成品的检验。

6.1. 取 样

为了进行检验，必须从被检物料中取出代表性试样。由于石灰石及其制品都是多少有些波动的大宗物料，因此必须均匀地从整个批量中取出多个份样（increment），并制备成代表性试样。份样的个数取决于物料的均匀性和要求的测试精确度，而每个份样的重量由物料的粒度决定。

每一批量物料按其重量大小及物料品质波动的大小计算出规定的份样个数，其计算公式为：

$$n=\left(\frac{2S_w}{\beta_s}\right)^2$$

式中 n——规定的份样个数（一般不小于 12）；

S_w——份样间的标准偏差，也就是表示物料品质波动的大小；

β_s——取样精确度。

在大多数情况下，在有关的质量协议中，要求 95% 的可靠性。也就是说，例如有 20 个份样，其中有一个值可以在二倍标准偏差值之外，可作为非正常值予以认可。所以取样精确度为：

$$\beta_s=2S_s$$

即

$$n=\left(\frac{S_w}{S_s}\right)^2$$

$$S_s=\sqrt{\frac{\sum(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}$$

式中 S_s——取样的标准偏差；

x_i——每次取样的数值；

$\bar{x}$——各次取样的平均值。

S_w 和 S_s 均可用试验方法确定。

每一个份样的重量与物料的粒度有关，其关系见表 18。

表 18 份样重量与物料粒度的关系

最大粒度，mm	>150	150～100	100～50	50～20	20～10	≤10
份样重量，kg	25	15	10	5	2	0.5

对于散装石灰石的取样与样品制备方法，按中华人民共和国国家标准 GB 2007—80《散装矿产品取样、制样通则》中的规定执行。

化工用石灰石采样与样品制备方法按中华人民共和国国家标准 GB/T 15057.1—93《化工用石灰石采样与样品制备方法》执行。

贮存样品的容器必须密闭防潮。

对静止物料取样时，一般以手工方式用取样铲取样，取样铲的尺寸应与物料内最大块的尺寸保持一定比例。

对于粉状物料可以用取样管取样。取样点应尽可能均匀分布于料堆上。对于已装入火车车皮内物料的取样，应在车皮对角线上布置取样点，每个车皮的取样点个数可以是 3，5 或 9 个。

对于移动的物料，最好采用自动取样机取样，取样机可装在胶带运输机、斗式提升机、溜槽等的装卸点处，但也可采用人工取样。

最常用的机械取样机有两种：间歇式取样机和连续式取样机。

6.2. 物理测试

(1) 粒度组成　衡量石灰石和石灰产品的一个重要指标是粒度组成。测定粒度组成的最主要的方法是筛分分析，测定出各个粒级的重量，并计算出占总试样的重量百分数（产率）。粒度组成可以用表格表示，也可以用筛上物（或筛下物）累积粒度分布曲线表示。

对于 0.02～125mm 粒度范围内可用中华人民共和国国家标准 GB 6003—85 规定的金属网筛；对于 4～125mm 粒度范围也可以用方孔板筛；对于 1～125mm 粒度范围也可以用圆孔板筛。

被检物料细级别含量高，且有严重结团时，可用湿法筛分进行粒度分析。前提是使用的液体不得与被检物料发生任何反应。对于石灰石粉，用蒸馏水比较合适。而对生石灰粉，则应用无水有机液体，如环己醇、丙酮和煤油等。对消石灰可用乙醇和异丙醇。

测定细粒级物料（一般为小于 0.075mm）的粒度组成可以用沉降分析法。由于沉降分析不是直接依据颗粒粒度大小，而是依其在介质中的沉降速度大小而分成粒级的。由此种方法测出的粒径称为斯托克斯直径 (Stokes' diameter)。沉降分析中对石灰石可使用水为分散介质，生石灰为乙二醇，消石灰为乙醇或异丙醇[29]。

近年来还发展了一种用干法筛分测定微细粉末粒度组成的方法，称之为声波筛分法。这种筛分方法适用的粒度范围为 5～45μm，其筛分所用的工具也是一系列套筛，只不过这种筛子的筛面不是由金属丝编织的，而是由电成型薄金属板制成的。详细操作可见中华人民共和国国家标准 GB/T 13200—91《细粉末粒度分布的测定 · 声波筛分法》。

(2) 生石灰活性度　生石灰的活性度是指其与水的反应速度，是生石灰的重要性质之一。由于不同用户对生石灰的反应能力有不同的要求，因此测定生石灰与水反应速度的方法也各有不同。冶金用生石灰活性度的测定方法如下：将 50g 粒度 1～5mm 的生石灰用 (40±1)℃ 的水消化，然后以酚酞作指示剂，用 4mol/L 的 HCl 滴定，测定在 10min 内中和氢氧化钙所消耗盐酸的毫升数作为石灰活性度的指标。对于特级冶金用石灰的活性度应不小于 360mL，对于一级品应不小于 250mL。详见中华人民共和国专业标准 ZBQ 27002—85《冶金石灰物理检验方法》。

对于建筑用生石灰的活性度则用消化速度来度量，其测定方法如下：将 20±1℃ 的蒸馏水 20mL 倒入容积为 200mL 的保温瓶内，然后再将粒度小于 0.9mm 的生石灰试样 10g 倒入该保温瓶内，盖上保温瓶盖子并同时计时，每隔 30s 记录一次温度，由此可测得最高温度的时间及温度开始下降的时间，以达到最高温度所需时间（以 min 计）为消化速度。详见中华人民共和国建材行业标准 JC/T 478.1—92《建筑石灰试验方法 · 物理试验方法》。

(3) 生石灰生烧率和过烧率　所谓生烧是指在煅烧过程中未分解的石灰石，不能被水消化。而过烧则是指在煅烧过程中，由于局部温度过高生成消化速度很慢的石灰，或与硅酸盐相互熔融生成的硬块，不能在规定的时间内被水消化。

生石灰生烧率和过烧率的测定方法如下：将粒度为≤40mm 的生石灰试样 5kg 倒入桶筛内，然后浸没在 21～27℃ 的水中约 20s，然后将桶筛提出，将桶筛内的物料倒入带盖的试验箱内，使其自然消化 90min。然后再经筛孔为 5mm 的筛子过筛，筛上即为生烧块和过烧块。为了避免灰粉粘附在生烧块和过烧块上，可用水冲洗筛上物料。用人工将筛上物料分拣为生烧块和过烧块，则可分别计算出生烧率和过烧率。详见中华人民共和国专业标准 ZB Q 27002—85《冶金石灰物理检验方法》。

当然用人工分拣的方法区分生烧块和过烧块，可能不十分准确。但不论是生烧块或是过烧块，都是不消化或消化速度很慢的部分，所以有时不再区分生烧率和过烧率，而是以二者的总和作为衡量石灰活性高低的指标。例如在中华人民共和国专业标准 ZB Q 27002—85《冶金石灰》中规定特级冶金石灰生烧率与过烧率之和不大于 5%，一级品不大于 12%。

有时生烧的程度用生石灰中残留 CO_2 的含量来度量。

生烧率与过烧率之和也可称为未消化残渣含量。建筑用石灰未消化残渣含量的测定方法见中华人民共和国建材行业标准 JC/T 478.1—92《建筑石灰物理试验方法》。

(4) 生石灰产浆量　将生石灰消化成石灰浆，后静置 24h，测定浆体的体积，以计算其产浆量。产浆量的单位为 L/kg 生石灰。

(5) 消石灰体积安定性　消石灰体积安定性是建筑用石灰的重要指标之一。该指标的优劣可以判断用此种消石灰配制的灰膏在使用时是否有溃散、开裂、鼓包等现象。其测试方法可根据中华人民共和国建材行业标准 JC/T 478.1—92《建筑石灰物理试验方法》执行。

6.3. 化学分析

化学分析的方法主要为重量法和容量法，但这些分

析方法很费时间，多用于发货分析和仲裁分析。中国国家及各有关行业对石灰石、生石灰和消石灰的化学分析内容及方法均已作出规定。

6.3.1. 石灰石

化工用石灰石中氧化钙、氧化镁、盐酸不溶物、三氧化二物、硫和磷含量的测定方法见中华人民共和国国家标准 GB/T 15057.1～15057.9—93《化工用石灰石分析方法》。

冶金用石灰石中氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化铝、锰、磷、硫、铁、二氧化碳、灼烧减量的测定方法见中华人民共和国国家标准 GB 3286.1～3286.12—82《石灰石、白云石化学分析方法》。

建材用石灰石中氧化钙、氧化镁、三氧化二铝、三氧化二铁、二氧化硅、二氧化钛、氧化钾、氧化钠、烧失量的测定方法见中华人民共和国国家标准 GB 5762－86《建材用石灰石分析方法》。

6.3.2. 生石灰、生石灰粉、消石灰

建筑用生石灰、生石灰粉、消石灰中二氧化硅、铁、铝、钙、镁、二氧化碳、酸不溶物、烧失量的测定见中华人民共和国建材行业标准 JC/T 478.2—92《建筑石灰化学分析方法》。

参考文献

[1] 中国社会科学院考古研究所编著，《中国考古学中碳十四年代数据集》，307页，文物出版社，北京，1983年。

[2] 王英志注评，《明人绝句三十家赏评》，51页，黄山书社，合肥，1991年。

[3] 宋应星著，《天工开物》，283页，广东人民出版社，广州，1978年。

[4] 陶维屏主编，《中国工业矿物和岩石》，上册，23页，地质出版社，北京，1987年。

[5] 冶金工业部黑色金属矿山情报网、化学工业部化工矿山科技情报中心站、石灰石矿白云石矿专业组合编，《石灰石矿白云石矿综合利用及深加工调查报告》，1992年(内部资料)。

[6] 张浩南主编，《中国现代水泥技术及装备》，23页，天津科学技术出版社，天津，1991年。

[7] 水泥厂工艺设计手册编写组编，《水泥厂工艺设计手册》，55～57页，中国建筑工业出版社，北京，1985年。

[8] 水泥矿山设计手册编写组编，《水泥矿山设计手册》，2～12页，中国建筑工业出版社，北京，1981年。

[9] 中华人民共和国国家统计局，"关于1994年国民经济和社会发展的统计公报"，人民日报，2，(北京)(1995.3.1)。

[10] 中国钢铁工业年鉴编辑部，《中国钢铁工业年鉴(1995)》，107页，冶金工业出版社，北京，1995年。

[11] 汪维恭，建材地质，(3)，24～25(1994)。

[12] 渡边彦祐，石灰石，(253)，43～49(1991)。

[13] 胡彰生主编，《型砂》，第二版，195页，上海科学技术出版社，上海，1994年。

[14] Mitchell, J., *J. Chem. Soc.*, **123**, 1055(1923).

[15] Azbe, V. J., *Rock Pord.*, 102～104(Mar, 1953).

[16] Hedin, R., *Swed. Cem. Conc. Res. Inst. Bull.*, **23**, 34 (1954).

[17] Smyth, F., Adams, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 785 (1923).

[18] 关宸祥，水泥·石灰，(1)，37～41(1994)。

[19] 中国纯碱工业协会主编，《纯碱工学》，93页，化学工业出版社，北京，1990年。

[20] Schwartzkopf, F., *Rock Pord.*, 68～71(July, 1970).

[21] 戚天明、鲁俊、张永福，水泥·石灰，(6)，34～36(1995)。

[22] 冯大钊，水泥·石灰，(6)，46～50(1993)。

[23] Kite, R., Roberts, E., *Chem. Eng.*, 112～115 (Dec, 1947).

[24] 李文澍、井昌运、李亚铃、程志鹏编著，《石灰窑气的回收与利用》，2页，中国建筑工业出版社，北京，1990年。

[25] 粉体工学会编，《粉体工学便览》，pp. 877～880，日刊工业新闻社，1986.

[26] US 2409546(1940), Corson, B..

[27] Parker, D. S. et al., "Lime Use in Wastewater Treatment: Design and Cost Data", pp. 33～71, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1975.

[28] 韦训铭，水泥·石灰，(4)，36～37(1990)。

[29] T. 艾伦著，喇华璞、童三多、施娟英译，《颗粒大小测定》，第3版，276页，中国建筑工业出版社，北京，1984年。

基本参考文献

1. E. 席勒、L. W. 贝伦丝著，陆华、武洞明译，《石灰》，中国建筑工业出版社，北京，1981年。
2. H. П. 塔邦西科夫著，甄文彬译，《石灰的生产》，中国建筑工业出版社，北京，1982年。
3. Boynton, R. S., "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.

shila

石 蜡 Paraffin Wax

见石油炼制。

shimian

石 棉 Asbestos

戎培康 国家建材局技术情报研究所

1. **概述** …… 599
2. **地质状况** …… 599
3. **物化性质与表面性能** …… 601
4. **资源分布与开发利用** …… 602
5. **石棉矿采选** …… 603
5.1. 采矿方法 …… 603
5.2. 选矿方法 …… 604
5.2.1. 矿石准备作业 …… 604
5.2.2. 石棉矿石的选别流程 …… 605
5.2.3. 石棉粗精矿的精选 …… 606
5.3. 产品标准及检验方法 …… 606
6. **石棉制品** …… 607
6.1. 石棉水泥制品 …… 608
6.1.1. 石棉水泥瓦 …… 608
6.1.2. 石棉水泥平板 …… 608
6.1.3. 石棉硅酸钙板 …… 609
6.1.4. 石棉水泥管 …… 609
6.2. 石棉摩擦制品 …… 610
6.2.1. 汽车刹车片 …… 610
6.2.2. 闸瓦 …… 610
6.2.3. 飞机用石棉刹车片 …… 612
6.2.4. 石棉刹车带 …… 612
6.2.5. 石棉离合器面片 …… 612
6.3. 石棉密封材料 …… 612
6.3.1. 石棉密封材料基材 …… 612
6.3.2. 石棉垫片 …… 613
6.3.3. 石棉垫圈 …… 613
6.3.4. 石棉盘根 …… 614
6.4. 石棉保温制品 …… 614
6.4.1. 石棉纺织制品 …… 614
6.4.2. 石棉绝缘保温纸品 …… 617
6.4.3. 泡沫石棉 …… 617
6.4.4. 碳酸镁石棉砖、管 …… 617
6.5. 石棉特种制品 …… 617
7. **石棉尘害与防治** …… 617
7.1. 尘害 …… 617
7.2. 防治 …… 618
参考文献 …… 619

1. 概 述

石棉是一组用机械方法可剥分成矿物纤维的、自然形成的含水硅酸盐的总称。石棉有蛇纹石石棉和角闪石石棉两大类。石棉矿物有5种，即蓝石棉（蛇纹石的纤维形态——纤蛇纹石）、铁石棉（高铁含量的铁镁闪石）、直闪石石棉（晶架中含有不同量铁的镁和钙镁硅酸盐）、透闪石石棉和阳起石石棉。

石棉具有不燃烧、耐腐蚀、隔热、保温、耐酸、耐碱、抗拉强度高、可纺等多种优良的物化性能，可以制成种类繁多的工业和民用制品，在现代工业中得到了广泛的应用。但其中透闪石石棉和阳起石石棉基本不具商业价值。

据历史记载，公元前约450年，古希腊曾用石棉纤维捻成灯芯。公元1280～1367年间，中国元史内有记载："石贱织为布，火不能烧。"然而，真正的工业开发和应用则在18世纪以后。那时，在俄国乌拉尔山脉地区出现了作坊式的石棉开采、加工和制品生产。19世纪中叶，意大利开始开采和加工温石棉和透闪石石棉，制成商业制品[1]。19世纪70年代，加拿大魁北克省赛德福矿区发现了巨型优质石棉矿床，使石棉工业逐渐跨入兴盛时期。

角闪石石棉发现较晚。据记载，蓝石棉约在1803～1806年才在南非首先被发现，直至1893年才将其投入商业开发。铁石棉是在20世纪早期才在南非的德兰士瓦地区开始生产和应用[1]。

2. 地质状况[1~6]

现代观点认为石棉特别是温石棉纤维是在特高压力和温度下，由火成超基性岩中两种单独的变质反应形成

的。最初的热液反应把含铁、镁和氧化硅的橄榄岩和辉石转变成氧化镁、氧化硅和水（$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$）的蛇纹石。接着，蛇纹石被再分解，而富含矿物的溶液流入基岩的裂隙中，在那里沉积，形成平行纤维的矿脉——温石棉纤维。在沉积过程中，通常温石棉纤维呈横脉状存象，也即纤维垂直于岩壁，如加拿大的大多数矿床，中国的青海茫崖石棉矿、辽宁金州石棉矿等。在世界上，这类横纤维矿床居多。在某些情况下，由于沉积方式或受地球运动的影响，纤维呈基本上平行于岩壁状存象。这种存象方式称之为纵纤维，如加拿大魁北克省杰佛雷矿的部分矿段、希腊的齐达尼矿床、中国四川石棉县的四川矿和新康矿等。有时纤维呈无特定取向的板块沉积，称之为块状或成团状存象，如美国加州新艾德雷艾矿和南斯拉夫的斯特拉加里矿[6]。块状石棉矿床的石棉品位很高，而纤维长度同纵、横纤维矿床相比却特别短。

角闪石石棉的成因不如温石棉清楚。蓝石棉和铁石棉产出在称之为带状菱铁矿的变质的硅铁质沉积层中。沉积层的组成变化很大，故共生的角闪石石棉纤维的组成亦有变化。蓝石棉和铁石棉呈横纤维产出。直闪石石棉和透闪石石棉虽然也有块状产出，但主要是纵纤维。阳起石石棉最常见的是块状存象脆性针状或刀状产出。石棉矿物的类型如表1所示[2,3,7]。

表1中5种角闪石石棉的基本结构是相同的，只是所含的金属阳离子的数量和类型不同，它们与温石棉有着实质性的差别。另外，还应指出的是，同类石棉的不同矿床，其石棉纤维的化学成分也互有差别，且还含有许多微量元素，一般在0.2%左右。

水镁石常与温石棉共生，纤维状水镁石称为水镁石石棉，它不是硅酸盐矿物。

X射线衍射分析表明，温石棉纤维呈六方密集堆积，并互相平行，断面直径波动在18.0～30.0nm（180～300Å）之间。而角闪石石棉的断面则比温石棉大许多倍。温石棉的结晶构造是以一种无限氧化硅层（Si_2O_5）$_n$为基础的，所有的氧化硅四面体取同向，层状结构的一侧是一个水镁石[$Mg(OH)_2$]层。温石棉纤维呈管状构造，如图1所示。纤维的弯曲是由于氧化硅和氢氧化镁层不匹配和应变形成的。晶格平面拥有多层螺旋排列。温石棉是在一定条件下在蛇纹岩内发生热液反应的产物，因此存在结晶结构的不完整性和在纤维之间以及靠近围岩的纤维端部含有各种杂质。这些杂质难于去除，会影响产品在电气和过滤制品中的应用。

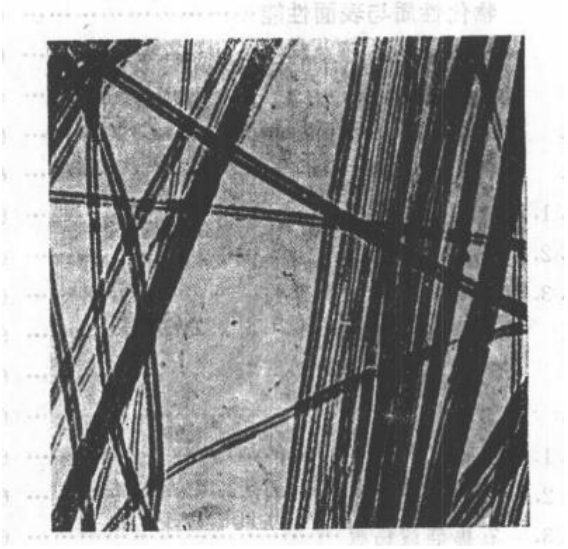


图1 电子显微镜下温石棉的管状结构

表1 石棉矿物类型

项 目	温石棉	角闪石石棉				
		蓝石棉	铁石棉	直闪石石棉	透闪石石棉	阳起石石棉
CAS登录号	[12007-29-5]	[12001-28-4]	[12172-73-5]	[17068-78-9]	[14567-73-8]	[13768-00-8]
化学组成，%						
MgO	39～40		1～7	28～34	0～30	
SiO_2	37～44	49～53	49～53	56～58	53～62	
H_2O	12～15	2.5～4.5	2～5	1～6	0～5	
FeO		13～20	34～44	3～12	1.5～5	
Fe_2O_3		17～20				
Na_2O		4.6～6.5				
Al_2O_3			2～9	0.5～1.5	1～4	
其他	蕴藏量、产量和消费量最大，占石棉矿物总量的94%左右	产量占5%左右，常用于防化学污染及耐酸制品，也应用于石棉水泥制品	产量在1%左右	产量很少，常用于高温耐酸制品		

所有的角闪石石棉的结构是由 Si_4O_{11} 单元为基础的两条链或带组成。7 个阳离子组成基础单元。两个羟基附着在每个单元细胞的中心阳离子上。其最终结构由这些夹心带堆积而成，如图 2 所示。这些带间的结合较弱，结晶很易沿着解理线 A-A，平行于夹层带分开。如果解理非常容易，其结果形成石棉状矿物[8]，结构无序形成非纤维形式[9,10]。主要阳离子是 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Na^{+}和 Ca^{2+}。也会出现少数 Al^{3+}、Ti^{4+}、K^{+}和 Li^{+}的同构替代物。角闪石石棉组成范围宽，常分成直闪石-镁铁闪石、钙质闪石和钙闪石 3 种生长系列。

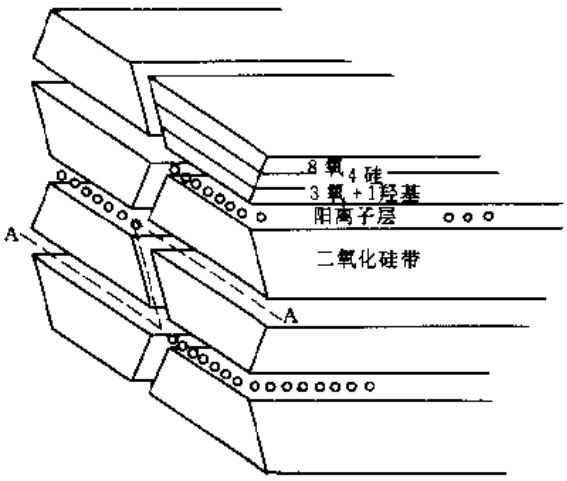


图 2　角闪石结构

3.　物化性质与表面性能[2,3,11]

各种石棉的物理化学性质见表 2[2,3,11]。

温石棉的化学组成如表 1 所示。不同矿床的温石棉由于共生矿物杂质及其含量的不同，其化学组成会有所不同。常见的矿物杂质有菱镁矿、铬铁矿、水镁石、方解石、白云石和铁镍矿。温石棉作为一种含水硅酸盐，对其加热会产生热分解。加热至 600～700℃，出现一个宽域的吸热峰，结构水逸失。继续加热到 800～850℃，温

表 2　石棉的物理化学性质

项　目	温石棉	蓝石棉	铁石棉	直闪石石棉	透闪石石棉	阳起石石棉
颜色	白、灰白、浅黄、浅绿	浅紫色	灰和棕	浅灰白、棕灰或绿	灰白、浅绿、浅黄、浅蓝	浅绿
光泽	丝绢光泽	丝绢至暗色	玻璃光泽，略带珍珠光泽	玻璃到珍珠光泽	丝绢光泽	丝绢光泽
硬度(莫氏)	2.5～4	4	5.5～6	5.5～6	5.5	6
密度，g/cm³	2.4～2.6	3.2～3.3	3.1～3.25	2.85～3.1	2.9～3.2	3～3.2
挠曲性能	高	良好	良好	差	差	差
结构	软到硬，也呈丝质	软到硬	粗硬，但有的柔软	硬	基本为硬质，有的也柔软	硬
比热容，J/(kg·K)	1113	841	908	879	887	908
轴向抗拉强度，MPa	＞3000	3000	3000	1400～2600	很低	很低
最高烧失温度，℃	980	650	870～980	980	980	
过滤性能	慢	快	快	中等	中等	中等
电荷	正	负	负	负	负	负
熔点，℃	1520	930～1150	1100～1200	1300	1250	1250
可纺性	极好	好	好	不好	不好	不好
耐酸性	差，酸失量最高达 57%	强，在王水中煮沸一昼夜酸失仅 2%～3%	较弱	最强	很强	很强
耐碱性	极好	良好	良好	极好	良好	好
耐热性能	良好，高温时脆	差，熔解	良好，高温时脆	极好	好	
电导率，S/m	1.82	0.84	1.34	0.58		
吸附性		很强	中等	中等	弱	弱
绝缘性		好	很差	差	较差	较差
其他		具防化学毒物及净化原子污染性能		高温耐酸性强		

石棉产生不可逆相变，分解为镁橄榄石和氧化硅。当温石棉在接受强烈磨矿的情况下，由于吸收了巨大的冲击能，使纤维出现局部的温度峰值，也会发生脱羟基作用。

温石棉的氢离子富集度波动在9.0～10.3之间。由于其羟基外层易受酸的侵蚀，最后镁完全溶解，留下脆性氧化硅。同样，由于其表面呈碱性，除非在碱浓度极高及升温的条件下，它是不易受碱性溶液侵蚀的[12]。

温石棉纤维在不含二氧化碳蒸馏水中的分散液呈碱性（pH值10.33）。温石棉纤维的溶解度常数在1.0×10^{-11}～3×10^{-12}的范围内，显示了氢氧化镁外层的特征[13,14]。

温石棉在水介质中带正电荷，其等电离点变动在pH值10.5～11.3之间，不同矿床温石棉的电荷量及等电离点都是不同的。

温石棉纤维直径非常小，比表面积高，反应面积大，是一种优良的选择性吸附材料。商品棉能从饱和空气中吸收2%～3%（重量）的湿气。温石棉对蒸汽和液体介质的吸收热在38kJ/g（己烷）至67kJ/g（水）之间。

国内外常用的石棉纤维的抗拉强度值比较见表3[3,11]。

表3 石棉抗拉强度值比较

石　　棉	抗拉强度，MPa
加拿大赛德福温石棉	3640
美国亚利桑那温石棉	3780
中国茫崖石棉矿温石棉	2000～3000
中国四川石棉矿温石棉	1000～2000
中国辽宁金州石棉矿温石棉	2830～3620
中国辽宁朝阳石棉矿温石棉	3142～3246
南非开普省科依戛斯蓝石棉	2840～3090
南非开普省潘夫瑞脱蓝石棉	3550～4660
南非德兰士瓦盼奇铁石棉	1980～2580
芬兰巴彼勒直闪石石棉	2450

石棉纤维的强度受加热的影响很大。石棉纤维在368℃左右吸附水全部析出，抗拉强度下降20%。400℃时结构水开始析出，抗拉强度显著下降。升温至脱羟基温度，抗拉强度要下降60%以上。温度对各类石棉抗拉强度的影响示见表4[11]。

由表4可见，温石棉的热稳定性优于其他种类的石棉；三者中铁石棉的强度受热影响最大。

各类石棉都能劈分成很细的纤维，且商品棉表观单纤维实际上还是大量单体纤维的纤维束，需经多段磨矿（开棉）才能将其解离成极细的纤维。开棉度越高，纤维的比表面积越大。温石棉纤维的比表面积一般为0.4～5m^2/g，充分开棉后，用气体吸附法测定的比表面积可达

表4 温度对各类石棉抗拉强度的影响

温度，℃	占原始抗拉强度，%		
	温石棉[15]	蓝石棉	铁石棉
200		100	100
320	91.6	70	58
430	73.3	32	32
550	59.5	20	15
670	32.0		
热吸收时间	3min	4h	4h

30～50m^2/g[16]。角闪石石棉纤维较粗，在显微镜下呈棍状，最大直径可达0.1μm，比表面积也要比温石棉小得多。充分开棉的蓝石棉，比表面积要比温石棉小8～9倍。

石棉具有可纺性，其中温石棉纤维最柔软，可纺性最好。角闪石石棉多数都是硬结构棉，硬而较脆。在过滤性能方面，蓝石棉和铁石棉最好，温石棉最差。在湿法选矿或湿法石棉制品生产中，温石棉的排水性能就不如蓝石棉和铁石棉。

各类石棉在酸、碱中的溶解情况见表5。

表5 石棉在酸、碱中的溶解情况[3]

石　棉	HCl	CH_3COOH	H_3PO_4	H_2SO_4	NaOH
	在25%的酸和苛性钠溶液中煮沸（回流）2h的重量损失，%				
阳起石石棉	20.31	12.28	20.19	20.38	9.25
铁石棉	12.84	2.63	11.67	11.35	6.97
直闪石石棉	2.66	0.60	3.16	2.73	1.22
温石棉	55.69	23.42	55.18	55.75	0.99
蓝石棉	4.38	0.91	4.37	3.69	1.35
透闪石石棉	4.77	1.99	4.99	4.58	1.80
	在25%的酸和苛性钠溶液中于室温（26℃）的条件下浸泡528h的重量损失，%				
阳起石石棉	22.55	12.14	20.10	20.60	9.43
铁石棉	12.00	3.08	11.83	11.71	6.82
直闪石石棉	2.13	1.04	3.29	2.90	1.77
温石棉	56.00	24.04	56.45	56.00	1.03
蓝石棉	3.14	1.02	3.81	3.48	1.20
透闪石石棉	4.22	1.41	4.89	4.74	1.65

由表5可见，各类石棉的耐酸顺序是：直闪石石棉最好，依次为蓝石棉、透闪石、铁石棉和阳起石，温石棉最差。而温石棉的耐碱性要优于其他石棉，蓝石棉次之，阳起石石棉最差。

4. 资源分布与开发利用[2,5,6,17～22]

世界石棉资源较为丰富，其中温石棉分布最广最多，约占世界石棉总储量的95%以上。目前已查明储量约

100Mt。主要资源国有俄罗斯、加拿大、中国、意大利、津巴布韦、巴西、希腊和塞浦路斯等。角闪石石棉只占世界石棉总储量的5%左右。主要资源国有南非、澳大利亚、印度等。

石棉矿床主要分为3种类型。

(1) 纤蛇纹石石棉矿床 它包括超基性岩型和白云岩型，其中超基性岩型更为广泛，国外又称之为魁北克型，矿床赋存于蛇纹石化的超基性岩体内。这是最重要的石棉矿床类型，绝大部分石棉均产于此种类型矿床中，工业意义最大。

(2) 含铁沉积变质岩中蓝石棉和铁石棉矿床 石棉产于条带状富铁的硅质泥板岩中。该类型矿床以南非最著名。

(3) 超基性岩中的直闪石石棉矿床 石棉主要充填于超基性岩的节理裂隙中。矿化规模小，石棉质量差。该类型矿床以芬兰最为著名[2]。

加拿大是世界上最大的石棉资源国，资源主要分布在加拿大东北部的魁北克省。魁北克石棉矿带南起美国佛蒙特州，向北入加拿大向东北延伸至加斯佩半岛，全长240km，宽10km。主要矿区有赛德福、黑湖和石棉城。另外中北部的育空领地、东部纽芬兰岛都有较大的矿床[6]。

俄罗斯石棉资源丰富，主要分布在乌拉尔中南部及南部，特别是在叶卡杰琳娜斯克地区石棉城的巴热诺夫矿床，其产量占全俄总产量的一半以上。该矿带在中乌拉尔延伸177km，属超基性岩中纤蛇纹石石棉矿床，温石棉充填在超基性岩断裂块体的裂隙中。短纤维棉产在完全蛇纹石化的地带，而长纤维常见于部分蚀变地区。

南非是温石棉和角闪石石棉的重要资源国，特别是以盛产角闪石石棉著称于世。石棉矿床主要集中在德兰士瓦和开普省。德兰士瓦盛产温石棉、蓝石棉和铁石棉。开普省盛产蓝石棉等角闪石石棉。

澳大利亚蓝石棉资源丰富，主要产于西澳亚哈默斯利山脉的前寒武系碧玉铁质岩层内。矿化带长480km，宽160km，蓝石棉纤维长5cm左右。于1933年开始小规模生产，共生产了近140kt，于1966年停产。澳大利亚温石棉矿分布在新南威尔士州巴拉巴镇以东19.3km (12mile) 的伍兹里夫村。伍兹里夫矿山有限公司经营此矿。目前生产很有限[6]。

津巴布韦目前是世界第4大石棉生产国。温石棉矿床几乎全部分布在阿尔切安克拉通的绿岩带的南部，由于蛇纹石化超基性岩浆侵入花岗岩，形成一条变质岩带，从维多利亚的马沙巴地区延伸，穿过沙巴尼南部。大多数石棉属于横纤维，集中在沙巴尼约有30条不规则矿脉，其中有质量很高的纺织级纤维。

中国石棉资源丰富，温石棉和角闪石石棉兼有，分布广泛，全国27个省市区有石棉产出，共有600多个矿点。探明储量在世界上居第3位。在温石棉矿床中，超基性岩型和白云岩型均有。超基性岩型矿床主要有青海茫崖石棉矿、四川石棉矿、陕西大安石棉矿等。白云岩型矿床规模较小，主要有辽宁金州石棉矿、云南武定石棉矿、吉林集安石棉矿等。

中国石棉储量主要分布在西北和西南地区，其储量占全国总储量的92%，其中西北占62%。

中国角闪石石棉储量不大，约占全国石棉总储量的1.5%。在角闪石石棉矿床中，具有较大工业意义的有蓝石棉矿床，主要分布在河南、湖北和陕西等省。

自70年代以来，石棉致癌问题一直引起人们的广泛关注。欧美各国纷纷限期禁用，致使石棉生产和消费连年大幅度下降。世界年总产量由70年代最高时达5.5Mt，下降至90年代初的3.8Mt。近两年纤维族产品的命运有了一定的转机。美国职业安全与卫生局 (OSHA) 原订1996年要全面禁用石棉，可是1996年初美国环保局已确认，对原来列入禁用表的几种产品实行解禁。石棉板、石棉水泥瓦、石棉布、屋面毡、管线保温包覆材料和石棉塑料砖已被允许在美国国内使用。石棉水泥管也被列入美国地方和联邦级水管局产品目录[22]。

日本对石棉的消费骤减，近两年来，由每年消费320kt下降到160kt。然而，韩国、马来西亚、泰国和印度尼西亚的石棉消费量有所增长。

在温石棉生产方面，1994年独联体共产石棉纤维800kt，矿石2400kt。后者大部分是低质的，用于铺路。俄罗斯纤维价格低，比国际市场平均价格低20%～30%，故有竞争力，年出口量达300kt[22]。

加拿大仍是世界最大的石棉出口国，1994年出口550kt。1994年其他主要生产国的温石棉产量是：巴西200kt，其中出口40%；津巴布韦170kt；南非100kt；希腊60kt (出口)；斯威士兰50kt；美国12kt。

中国温石棉产量继续稳定增长，1994年达近400kt，但主要是短纤维，长纤维尚需从加拿大进口。

角闪石石棉产量有限，1994年主要生产国产量为：印度35kt；南非6.3kt。

近年来，全世界石棉年消费量约在3.0Mt。当前世界石棉消费的平均结构大致如下：石棉水泥制品约占70%，石棉摩擦制品约占15%，石棉密封制品6%～8%，石棉保温制品5%～7%，其他4%～6%。

5. 石棉矿采选

5.1. 采矿方法[23～26]

世界各地石棉矿床的矿石品位波动在1%～18%之间，且多数在5%以下。所以，石棉矿山的矿岩量是相当大的。如俄罗斯乌拉尔石棉公司的巴日诺夫矿，年矿岩量达170Mt。当前石棉采矿的情况如下。

(1) 露采地采兼用，以露采为主 露天采矿法能使

用大型高效设备，能进行大规模集中生产，经济效益高，劳动条件较好。因此，无论在国内或国外，在条件许可的情况下，尽可能地采用露天采矿法。据统计，中国采用露天法的石棉矿山占总数的80%，石棉产量占总产量的70%。国外占石棉总产量90%以上的主要石棉矿山，露采生产能力占总生产能力的81.3%。

露天开采时采用台阶开采，凿岩爆破法落矿，电铲装矿，汽车运输。

(2) 以凿爆法为主，操作实现机械化，设备趋向大型化　在石棉露天矿山，广泛采用牙轮钻和潜孔钻穿孔。孔径趋向增大，目前国外采用的孔径一般在190～250mm，中国多采用潜孔钻，孔径150mm。采用深孔微差爆破，塑料导爆管非电导爆，一次爆破量达5000～9000m³。加拿大大型石棉露天矿一次爆破量一般为3.0×10^5～4.0×10^5m³，最多达8.0×10^5m³。中国石棉露天矿也有采用药壶或峒室爆破的，一次爆破量为2000m³。

(3) 实行集中强化生产　集中强化生产，即在矿山资源及矿山生产经营其他配套条件许可的情况下，尽量提高矿山的生产能力；在一个矿山内，在同一个时间里，把采矿工作集中在一个或几个区段内进行。集中强化生产可利用较大型和先进的设备，提高其利用率，降低生产成本，提高产率。如国外石棉矿山，年产纤维50kt以上的占81.53%。加拿大石棉矿山年产纤维量都在100kt以上。俄罗斯石棉矿山年产纤维量都在200kt以上。俄罗斯巴日诺夫石棉矿在采矿生产中，一个区段同时集中3～8台钻机进行穿孔，缩短了穿孔时间，降低了炮孔的塌陷率，节省了炮孔的修复费用。

(4) 地采矿山的采矿方法向适应机械化生产的方向发展　石棉地采矿山采矿方法发展的总趋向是在考虑采矿地质条件的前提下，减少掘进工作量、凿岩工作量和劳动力，充分利用机械，提高安全性和劳动生产率，降低生产成本。如中国四川石棉矿厚矿体采用自然崩落法和中深孔阶段崩落法。使用潜孔钻机，炮孔加深扩大。采矿爆破最大一次装药量14.77t，崩落矿石182.4kt。井巷掘进，采用了激光导向、光面爆破和喷锚支护；天井掘进，采用牙轮钻机。采矿出矿采用振动放矿，皮带运输；运输提升采用工业电视监控。

5.2. 选矿方法[26,27]

石棉矿石品位很低，在采矿过程中还会造成一定程度的贫化，所以，要从石棉矿石中分选出纯净的石棉纤维是一个较复杂的过程。石棉选矿有干、湿两种方法，目前普遍采用干式筛分吸选法。由于石棉干法选矿时粉尘控制问题越来越受到人们的关注，且筛吸法中空气用量过大，纤维损伤较为严重，湿法选矿重又引起人们的兴趣。

石棉干式选矿大体分3个阶段进行，即准备阶段、岩石流程（粗选）和纤维流程（精选）。第一阶段是初步富集，通过对矿石的破碎、筛分、干燥和冷却，从石棉矿石中预先分离出一部分废石，提高矿石的品位，减少后续工序的工作量，降低整个选矿成本。第二阶段将石棉纤维同脉石分离，获得粗精矿。第三阶段精选，除去石棉粗精矿中的砂粒、粉尘，并将石棉纤维分成不同的等级，然后包装出厂。

5.2.1. 矿石准备作业

由矿山采出的矿石粒度一般在300mm（地下开采）至1000mm（露天开采）左右，石棉纤维的长度一般不超过20～30mm。准备作业就是要将矿山采出的矿石破碎到20～30mm大小。为了保护天然石棉纤维不受或少受损伤，通常采取的措施是：①多段破碎及时分级。破碎一般分2～3段进行，原矿粒度大时，甚至需要破碎4～5段，各段破碎比在3～4左右。每段破碎后，及时将适当粒度的矿石筛分出来，以免其过度破碎；②采用冲击式和选择性破碎作用较强的破碎设备。准备作业采用的破碎设备有颚式破碎机、圆锥破碎机、反击式破碎机等，筛分设备有格筛、振动棒条筛、自定中心振动筛和共振筛等。

准备作业的第二个任务是将水分高于3%～5%的矿石干燥到适于干式选矿的1%左右的水分。采用的干燥设备有圆筒干燥机、立式干燥机和沸腾干燥机。选择何种干燥机，一般可根据矿石和矿山的具体情况、干燥效果和技术经济指标而定。

实践表明，水分随粒度的减小而增大，粒度<35mm

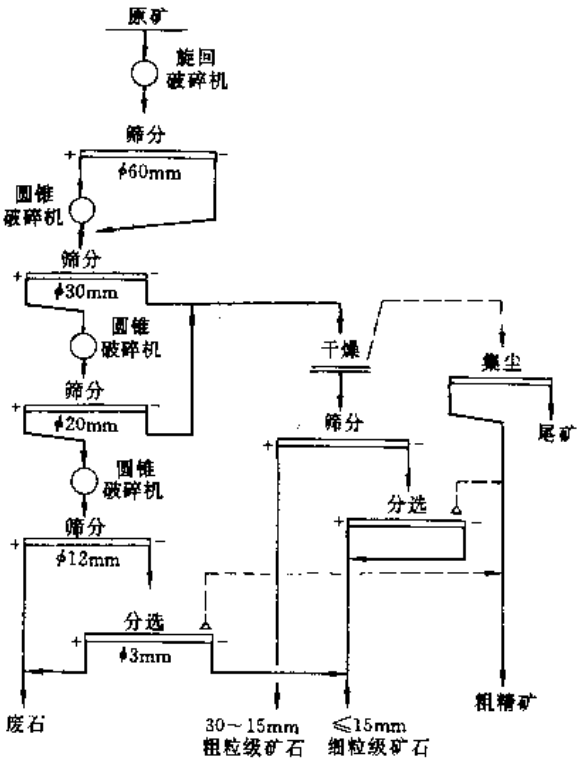


图3　俄乌拉尔六号选矿厂矿石准备作业流程

时，水分在 1%以下。为了减少干燥的矿石量，通常只对<30mm的矿石进行干燥。

干燥后的矿石温度通常在 80℃左右，需送入冷却矿仓冷却 4～6 天，恢复石棉纤维的机械强度，才能进入下工续作业。

石棉矿石的初步富集主要采用筛选法和磁选法。筛选法（图 3）是利用石棉矿石具有选择性破碎的特性，经粗碎和中碎后，将选定筛孔的筛上物作为废石丢弃。磁选法则是利用石棉矿石与脉石矿物之间的磁性差异分离脉石。中国石棉矿石与脉石的磁性差异不明显，故都采用筛选法。加拿大黑湖矿成功地采用了磁选法抛尾，抛尾量可达 40%。

5.2.2. 石棉矿石的选别流程

石棉矿石的选别流程也称岩石流程（粗选），岩石流程采用风力选矿法和摩擦选矿法。

风力选矿的原理是：石棉矿石经破碎后，石棉纤维与脉石解离并松解为极细的纤维，表面积增大，体积膨胀，容重减小，在风力作用下就能使纤维与脉石分离。该法最常用的是筛分吸选法，即利用上升的气流抽吸在筛分时漂浮于矿石表层的石棉纤维，而沉重的脉石则在重力作用下通过筛子或滚落到筛的下端予以排弃。

为了保护石棉纤维，在岩石流程中都采用多段破碎多段选别的方法，图 4 为金州石棉矿选矿工艺流程。破碎揭棉都采用冲击破碎原理的破碎机，如反击式破碎机、笼式破碎机和立轴锤式破碎机等。各段揭棉采用不同结构和参数的破碎机，以达到合理的破碎强度。破碎机强度逐段提高，解离出来的自由棉及时利用吸棉嘴吸选至降棉筒，作为粗精矿送纤维流程进一步净化。

除了筛分吸法外，利用风力选矿的设备还有利用水平气流分选石棉矿石的空气通过式分选机，利用离心力、重力和空气动压力分离纤维和脉石的离心空气分选机，以及利用离心力、上升气流及筛体的复杂振动作用使砂粒与石棉纤维分离的振动空气分选机等。

摩擦选矿法是以石棉纤维和脉石颗粒的弹性与摩擦系数差异为基础的一种分选方法。摩擦选矿法是在斜面上进行的，由于石棉纤维和脉石颗粒具有不同的弹性和摩擦系数，所以它们在斜面上产生不同的运动速度和轨迹而彼此分离开。目前应用的摩擦选矿设备主要是反流筛，中国金州石棉矿和新康石棉矿有此应用。反流筛是一种倾斜的摇动筛。由于弹性的差异，脉石颗粒与筛网发生不完全弹性碰撞，向筛子下部产生反跳，而石棉纤维与筛网是塑性碰撞不产生反跳，这样石棉与脉石初步分离。由于摩擦系数的不同，在筛子摆动加速度作用下，脉石沿筛

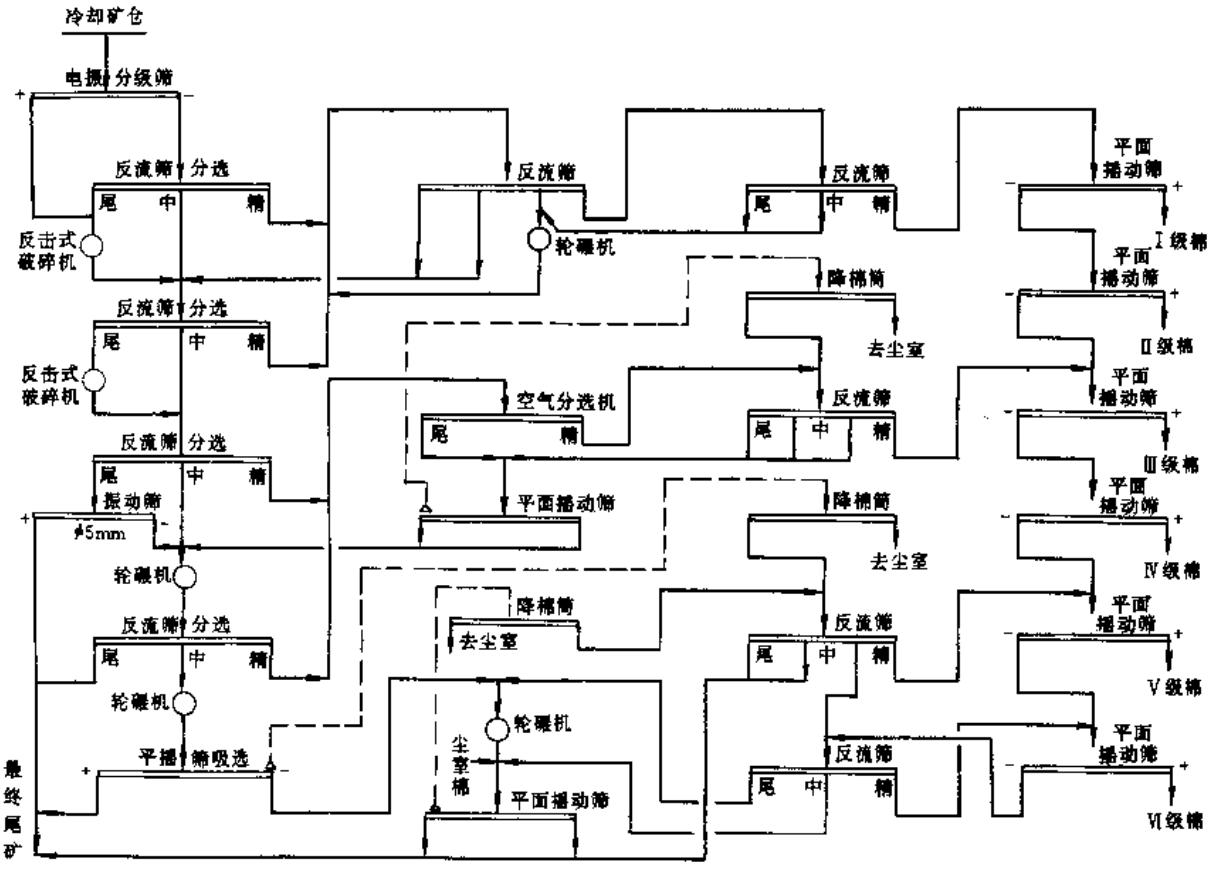


图 4　金州石棉矿选矿工艺流程

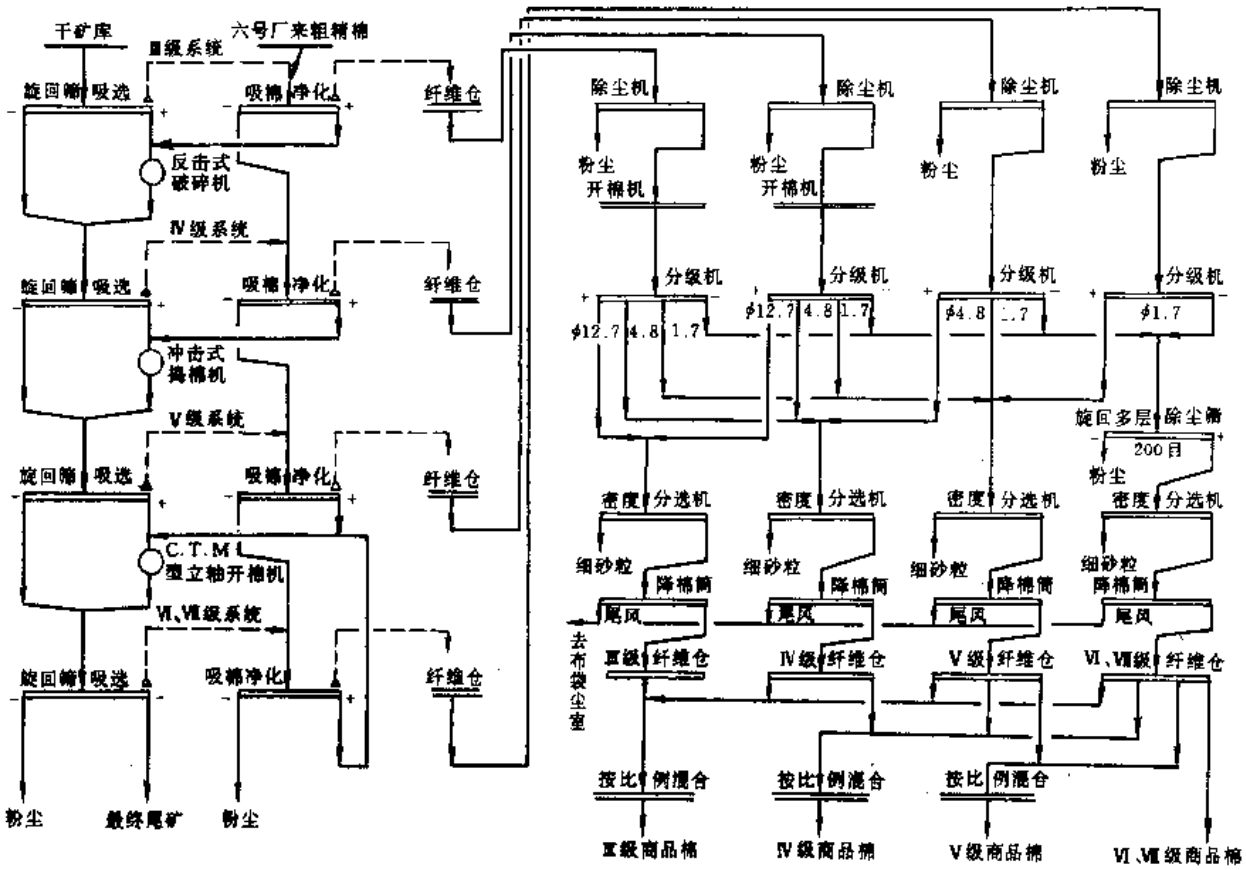


图5 加拿大杰弗雷矿五号选矿厂工艺流程

面向下运动从筛子的下端排出，而纤维沿筛面向上运动，从筛子上端排出。

反流筛不仅可用于石棉矿石的粗选作业，也可用于精选作业除砂除尘。对于长纤维，反流筛的分选效果还优于风力选矿法。

5.2.3. 石棉粗精矿的精选

石棉粗精矿的精选即纤维流程，它包括除尘除砂和分级。砂、尘的界线是根据粒度划分的，中国温石棉标准规定[28]，混入成品棉中＞0.25mm的颗粒算作砂粒，＜0.25mm的算作粉尘，所以除砂除尘并没有严格的界线。加拿大杰弗雷矿五号选矿厂工艺流程即为纤维流程(图5)。

石棉纤维的等级是以纤维长度来划分的，且不允许长纤维混入低级石棉中。分级是借助不同筛孔尺寸的筛分设备进行的。

常用的除尘、除砂设备有平面摇动筛、平面旋回筛、六角筛、锥筒筛、AO-61型除尘机、霍尔除尘机、离心除尘筛、高方筛以及流化床分选机等。

5.3. 产品标准及检验方法[28~30]

根据中国国家标准GB 8071—87温石棉规定，中国温石棉产品按选别方法的不同，分为手选石棉和机选石棉两大类。

手选石棉是块状或束状未经开解的天然石棉纤维。根据纤维长度分为特Ⅰ级、特Ⅱ级、手选Ⅰ级、手选Ⅱ级4个等级。

机选石棉根据纤维长度和主体纤维量分为Ⅲ，Ⅳ，Ⅴ，Ⅵ4个等级。每个等级再根据比表面积、纤维长度分布和＜0.075mm的粉尘含量分为不同等级牌号。每个等级牌号的机选石棉又按其质量指标分为优等品、一等品和合格品。

中国国家标准规定，温石棉产品的检验项目有6个，即手选石棉纤维长度和含砂量的测定（GB 6648.2-86)；机选石棉纤维分布及＜200目粉尘含量的测定（GB 6646.3—86)；机选石棉比表面积测定（GB 6646.4—86)；砂、未解离石棉含量测定（GB 6646.5—86)；水分测定（GB 6646.6—86)；以及机选石棉纤维长度分布和＜0.075mm粉尘含量测定（GB 8073—87)。

居于世界石棉生产和技术领先地位的加拿大，其技术、产品分级标准和检验方法在世界石棉生产中起着示范的作用。加拿大石棉分级标准把石棉纤维共分成两级七类（或九类）36个等级。加拿大魁北克石棉采矿协会(QAMA)制订的温石棉检验手册[30]，石棉产品的检验项

目，包括化学定量分析，共有 35 项。不同用途的石棉产品所进行的检验项目大致如下。

(1) 纺织级纤维　主要有魁北克标准试验、麦克纳特湿式分级试验、比表面积测定和休特韦布梳理试验。对于用于隔膜布生产的石棉纤维还要进行磁率测定。

(2) 石棉水泥级纤维　主要有魁北克标准试验、麦克纳特湿式分级试验、脱水速度测定、细粉含量测定、石棉在石棉水泥制品中的强度测定。

(3) 石棉纸级纤维　主要有魁北克标准试验、麦克纳特湿式分级、脱水速度测定、湿体积测定、色度测定等。

(4) 石棉塑料级纤维　主要有魁北克标准试验、麦克纳特湿式分级、纤维强度单位测定、松散体积测定、砂含量测定和树脂吸收率测定等。

6. 石棉制品

石棉具有多种优良的物化性能，广泛应用于各工业部门及国防尖端技术领域。石棉制品是指以石棉为主要原料或石棉纤维含量超过 8%的制品。目前各种用途和规格的石棉制品达 3000 多种。

石棉制品主要是利用石棉优良的力学、热学和电、磁学性能，按其用途可分为五类，如图 6 所示[31]。

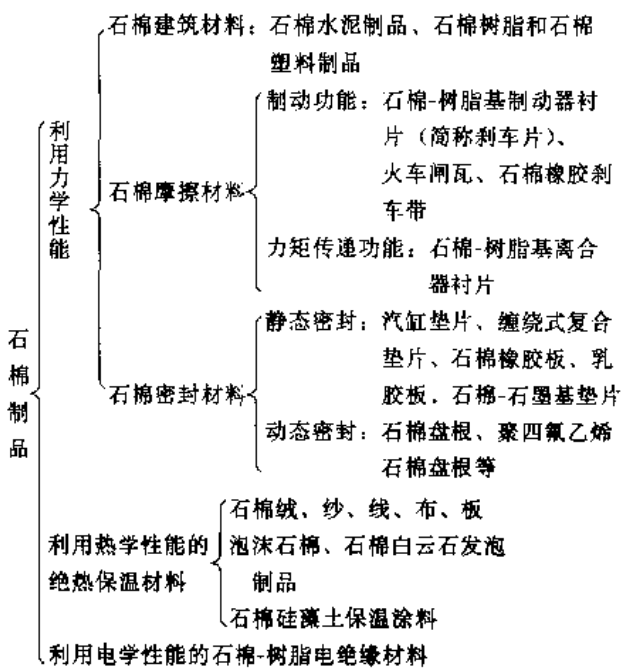
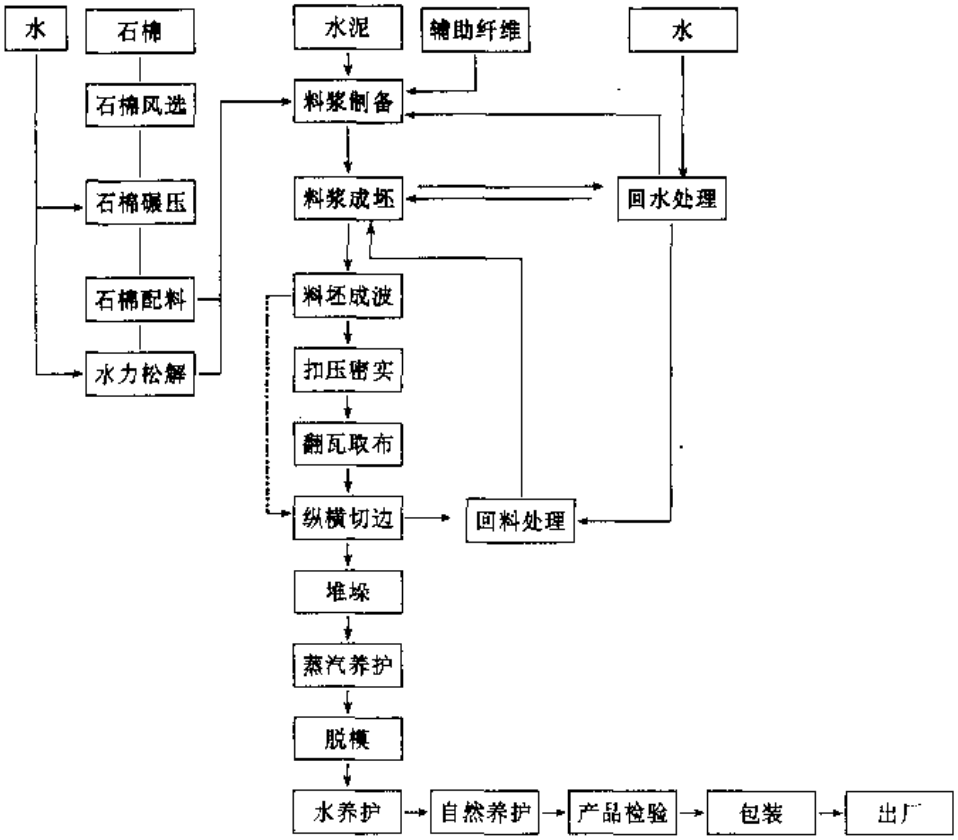


图 6　石棉制品的分类



┅→表示大、中波瓦不需要扣压密实和翻瓦取布二道工序

图 7　石棉水泥波瓦生产工艺流程图

6.1. 石棉水泥制品[32~35]

石棉水泥制品是以水泥为基体，以石棉纤维为主，少量有机或无机纤维为辅，加入适量的水，经原料处理、料浆制备、成坯压实、蒸汽养护等工序制成。石棉水泥制品的主要品种有石棉水泥瓦（波瓦、脊瓦）、石棉水泥平板、石棉水泥管、钢丝网石棉水泥瓦、TK建筑平板、石棉增强硅酸钙建筑平板等。石棉水泥制品具有强度高、自重轻、耐水、抗渗、耐热、不燃、电气绝缘性好、加工方便等特点，广泛应用于建筑、基础设施和机电等行业。

6.1.1. 石棉水泥瓦

石棉水泥瓦按其波形和波距的大小分为石棉水泥大波瓦、中波瓦、小波瓦和半波瓦。脊瓦呈“人”字形。

生产石棉水泥瓦的主要原料有Ⅴ级和Ⅴ级以上的温石棉纤维［13%～30%（重量）］、标号不低于425#的普通硅酸盐水泥（占70%～87%）和工业用水。在配料中石棉纤维以短纤维居多时，掺加少量直径15μm、长度约20mm的中碱玻璃纤维和纸纤维等辅助材料。石棉水泥波瓦的生产工艺流程见图7。

石棉水泥制品生产中最关键的是料浆成坯工序。目前国内主要采用圆网抄取法和流浆法两种工艺（图8，图9）。采用圆网抄取法时，料浆浓度为3%～13%，纤维在制品中呈二维定向排列，故其增强利用率高，但其设备较为复杂，生产过程中产生回水多。采用流浆法时，料浆浓度可达10%～20%，纤维在制品中呈三维排列，增强利用率稍差，但其机械化程度高，回水少，能节约大量铜网，故在中国各厂家采用的越来越多。

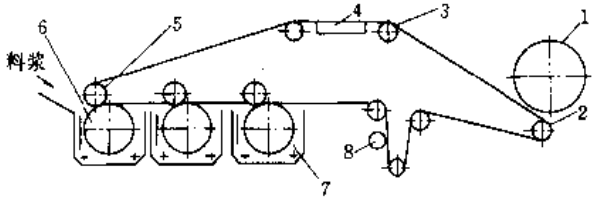


图8 圆网抄取法工艺示意图

1—成型筒；2—胸辊；3—导辊；4—真空箱；5—伏辊；6—圆网；7—网箱；8—打布器

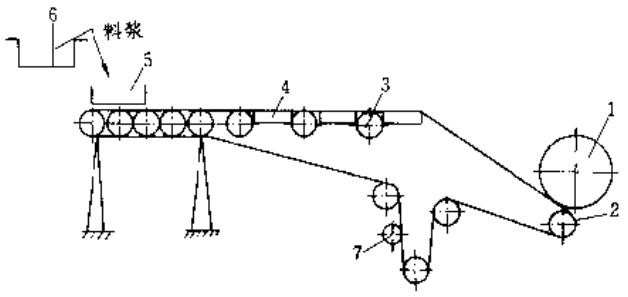


图9 流浆法工艺示意图

1—成型筒；2—胸辊；3—导辊；4—真空箱；5—铺浆机；6—高位槽；7—打布器

为了提高石棉水泥波瓦的强度，使之不会产生脆断，延长使用寿命，可在瓦中加入一层钢丝网片，制成钢丝网石棉水泥波瓦。钢丝网是在料浆成坯后与成波前加在两层料坯之间。其他生产工艺基本同普通石棉水泥波瓦。

石棉水泥波瓦主要用于覆盖屋面和装敷外墙壁。石棉水泥脊瓦用于覆盖屋脊。

6.1.2. 石棉水泥平板

石棉水泥平板有建筑用和电工用两类。建筑用普通石棉水泥平板强度标号有150#，200#和250#几种。纤维增强低碱度水泥建筑平板，即TK板，有100#非加压板及150#和200#加压板。水泥平板轻质高强、耐湿耐温、不燃烧、施工方便、装饰效果好，可制成保温隔热隔音的复合墙板，主要用于建筑物轻型非承重内隔墙板和吊平顶装饰板等。电工用石棉水泥压力平板强度标号300#～500#，电绝缘性能好，主要用作受高温电弧作用的电机、电器零件的隔板。该板经干燥并浸渍树脂后，可制成电器开关底板、开关屏及电器底板等。

石棉水泥平板的原料和生产工艺同石棉水泥波瓦相似，其中TK板，以石棉、中碱玻璃纤维、低碱水泥和水（pH<10.5，不含油、盐或酸类有机物）为基本原料。而在生产电工用石棉水泥平板时原料中不掺加玻璃纤维和纸纤维。另外，TK板的低碱度水泥凝结快、早期强度高。生产时，水温不应超过28℃，只能单独加压，厚度不应超过8mm，料坯蒸养最高温度应控制在60℃左右。石棉水泥平板的物理力学性能见表6。

表6 石棉水泥平板的物理力学性能

项目	电工用压力板			建筑用平板			TK板		
	500#	400#	300#	250#	200#	150#	100#非压力板	150#加压板	200#加压板
抗弯强度，MPa≥	49	39.2	29.4	24	19.5	14.5	9.81	14.71	19.61
冲击强度，kPa≥									
4～10mm	3.5	2.5	2.5				1.96	2.45	2.45
12～20mm	6.0	5.0	5.0	2.5	2.0	1.5			
25～40mm	6.0	6.0	6.0						
吸水率，%	12～23			≤20	≤24	≤28	≤32	≤28	≤28
容重，g/cm³≥	1.8			1.7	1.6	1.5			
抗冻性	经25次冻融循环不得有分层等破坏现象，经24h浸水底面无水滴出现								
电击穿强度，kV/mm									
4～10mm	2.0								
≥12mm	1.5								

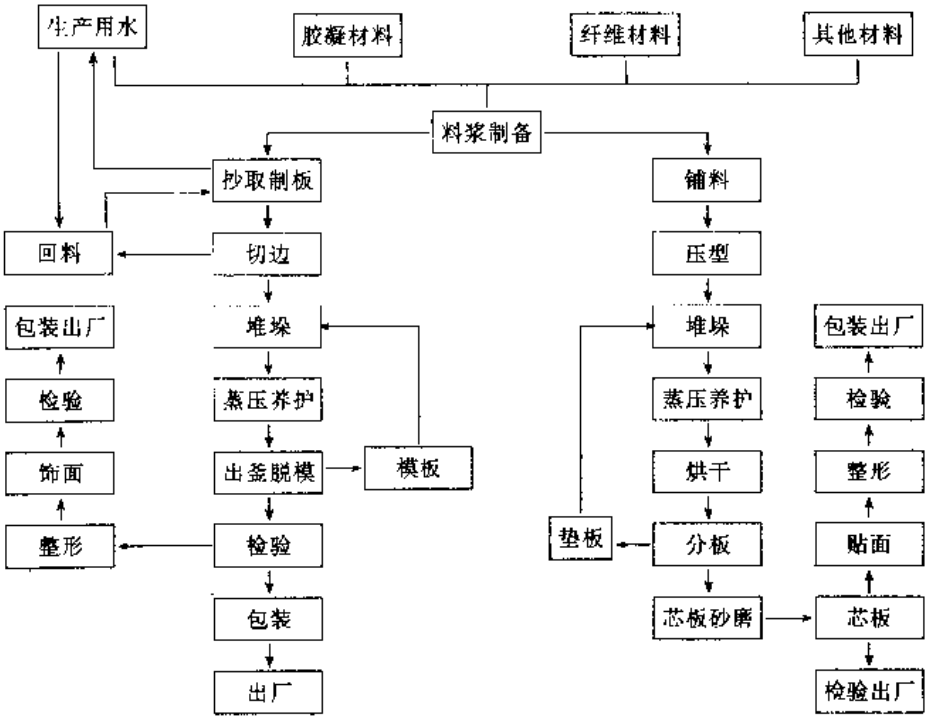


图 10　石棉硅酸钙板生产工艺流程

6.1.3.　石棉硅酸钙板

石棉硅酸钙板是一种新型板材，是以温石棉（玻璃丝或其他纤维）为增强材料，饱含氧化硅的硅质材料和饱含氧化钙的钙质材料或硅酸盐水泥等无机水硬性胶结料为基材，经加水制浆成型和高温高压蒸养而制成的纤维增强的板材。

石棉硅酸钙板具有轻质、高强度、隔热、隔音、耐火、耐水，以及化学稳定性、耐生物性、干缩湿膨胀和挠曲变小、可加工性好等优良性能，可用作房屋建筑和船舶的隔音、隔热、防火的隔墙板和吊顶天花板。

石棉硅酸钙板的主要原材料有：纤维增强材料——Ⅱ～Ⅴ级温石棉，植物纤维，玻纤或化纤；胶凝材料——石英粉、粉煤灰等（硅质材料），石灰、电石泥等（钙质材料），少量硅酸盐水泥（提高强度），少量石膏或水玻璃（作为激发剂和促凝剂）加水。石棉硅酸钙板的生产工艺流程见图 10。

6.1.4.　石棉水泥管

石棉水泥管是以石棉、水泥和水为基本原料制成的管材，具有强度高、抗渗、耐腐蚀、可加工性好和自重轻等特点。石棉水泥压力管可用于输水，输送具有一定压力的轻油、煤气、热水和盐卤等；无压管可用作排污管、落水管、井管和电缆管等。石棉水泥管的原辅材料与一般石棉水泥制品相似，其生产工艺流程见图 11。

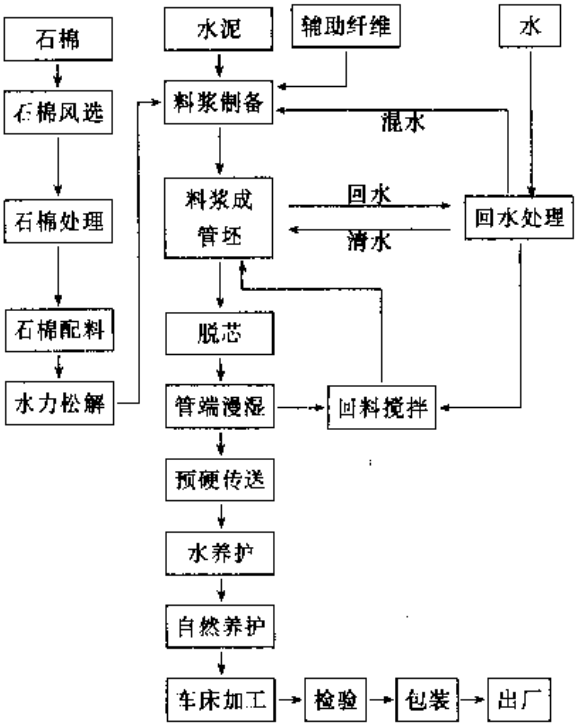


图 11　石棉水泥管生产工艺流程

当前石棉水泥制品及其工艺设备的发展趋势是：

(1) 圆网抄取制板机向大型、高压、自动化方向发展 采用大网轮、多道真空和高成型筒压力提高料浆的过滤性能；用大吨位液压机提高波瓦的强度和密度。板瓦成型机用计算机程序控制。计算机控制的制管机采用单毛布，简化了设备和操作，生产最大管内径可达2000mm。

(2) 开发了流浆法和挤压法新工艺 流浆法提高了料浆浓度、既减少了回水处理量，又能节省昂贵的铜网，设备紧凑，机械化程度高。挤压法采用螺旋式挤出机，料浆浓度可提高到60%，工艺设备简单，可使用大量石棉短纤维，可用于生产空心屋面板、外墙板、钢筋楼板、电缆管等，能耗低，产量高。

(3) 产品品种规格趋于多样化 板材规格既向大型化（面积达3m²以上）发展，也生产小型石棉水泥瓦片。新开发的石棉硅酸钙板容重小（0.7～1.18g/cm³）、耐火性好、干湿变形小，已成为石棉水泥制品工业的重要产品。

6.2. 石棉摩擦制品[36～38]

石棉摩擦制品是以石棉为增强功能材料，天然和合成橡胶及合成树脂等为粘结剂、摩擦性能调节剂等，通过一定的工艺过程制成的、利用摩擦力传递或消除各类机械设备动能的多元复合材料。石棉摩擦材料又称石棉制动制品或石棉摩阻材料。石棉摩擦制品的主要品种及用途如图12所示。

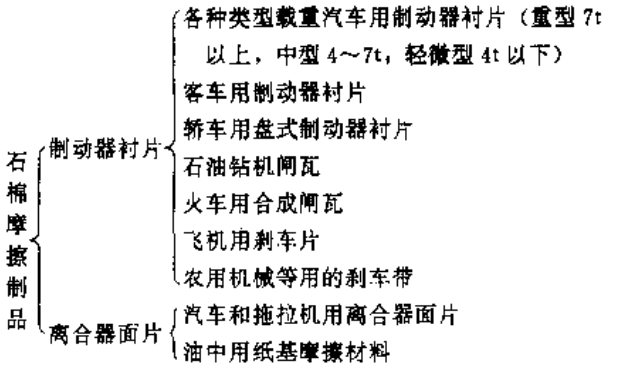


图12 石棉摩擦制品的主要品种及用途

6.2.1. 汽车刹车片

(1) 主要原辅材料 载重汽车刹车片主要原辅材料为酚醛树脂及其改性剂、橡胶、石棉纤维、填料及配合剂。酚醛树脂用量为14%～30%（重量）。酚醛改性剂是用来提高酚醛树脂的柔韧性、耐热性及抗冲击强度。常用的改性剂有腰果壳油、橡胶-酚醛树脂、聚乙烯醇、桐油和蓖麻油等。橡胶是用来降低材料的脆硬性，提高韧性、抗冲击强度和摩擦系数。用量在8%（重量）以下。橡胶型工艺，树脂用量为10%（重量）以下，橡胶用量则可达14%～19%（重量）。常用的橡胶有丁苯橡胶（SBR-1500型）和丁腈橡胶（NBR-26型）。关于石棉纤维，重型和中型汽车刹车片厚度大、弧度小、可使用半硬结构和软结构Ⅴ级棉，用量可达40%～60%（重量）；轻微型汽车刹车片较薄，且弧度较大，强度要求较高，应选用半硬结构Ⅴ级棉及部分Ⅳ级棉，用量在40%～55%（重量）。对客车刹车片，材质应柔软，以保证制动安全可靠、平稳舒适、噪声小、振动小。一般以橡胶型和橡胶-树脂复合型为主。对石棉要求不高，可选用Ⅴ级棉和Ⅳ级棉混用，用量约为30%～40%（重量）。轿车用盘式摩擦片用Ⅴ级棉，用量则在14%～40%（重量）。添加填料是为了改善摩擦性能和降低成本。常用的填料有矿物类和氧化物类填料，前者如重晶石、长石、铬铁矿、硅藻土、高岭土、硅灰石、石墨等；后者有氧化铁红、氧化锌、氧化镁等。其他填料还有盐类（硫酸钡、碳酸钙），金属类（还原铁粉、铜粉、其他金属粉等）和有机类（腰果油摩擦粉、轮胎粉等）。

(2) 生产工艺 根据刹车片类型、原料种类和工艺方法的不同，各种刹车片的生产工艺略有差别，轻微型汽车制动器衬片树脂型干法工艺流程见图13，湿法工艺流程见图14。轻微型汽车制动器衬片橡胶型湿法工艺流程见图15，辊压工艺流程见图16。

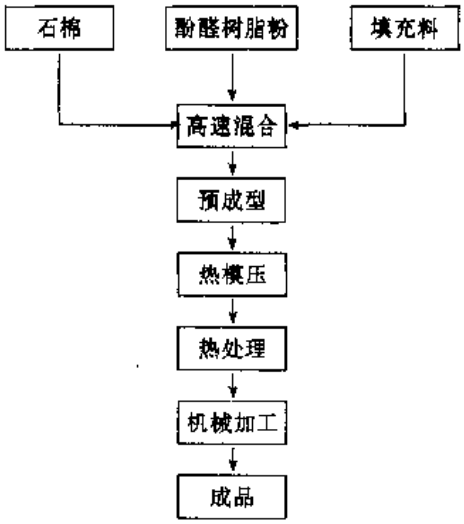


图13 轻微型汽车制动器衬片树脂型干法工艺流程示意图

轿车用盘式刹车片由金属衬板和摩擦片两部分组成，其生产工艺流程见图17。

6.2.2. 闸 瓦

合成闸瓦主要有石油钻机闸瓦和火车闸瓦。钻机闸瓦是控制石油钻机钻头起下的制动材料，主要有编织型和层压型两种，前者是用编织带浸渍树脂、橡胶，经干燥、整型、焙烧而成；后者是用石棉布浸渍树脂、橡胶，经干

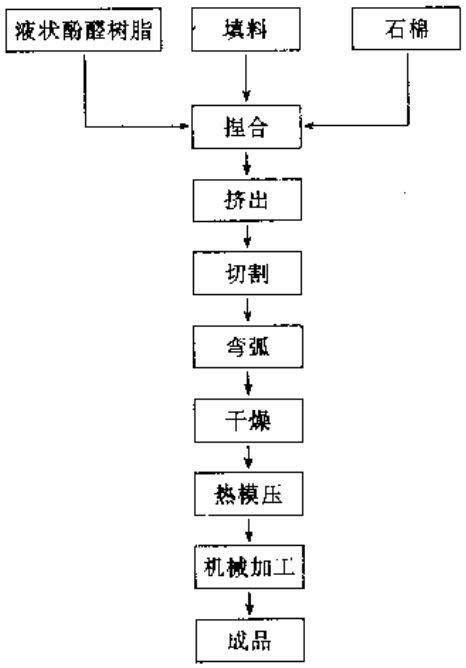


图 14　轻微型汽车制动器衬片树脂型湿法工艺流程示意图

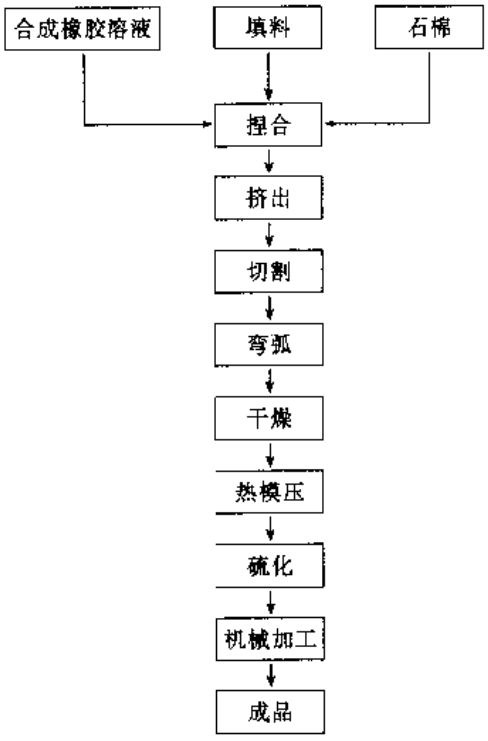


图 15　轻微型汽车制动器衬片橡胶型湿法工艺流程示意图

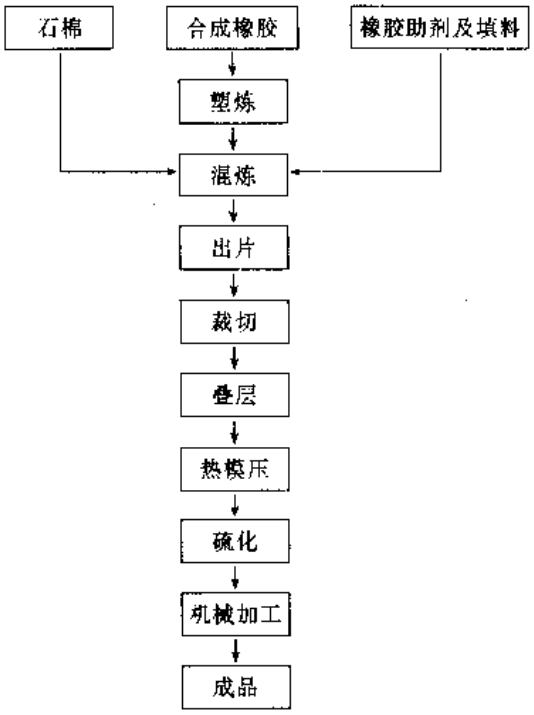


图 16　轻微型汽车制动器衬片橡胶型辊压工艺流程示意图

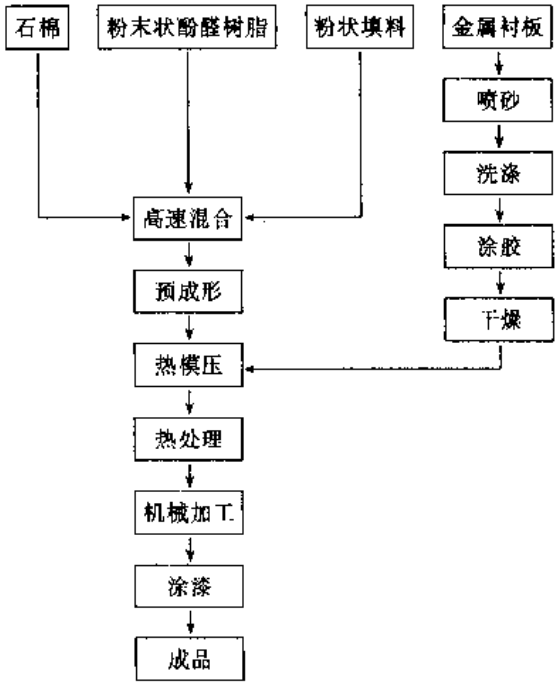


图 17　轿车用盘式制动器衬垫干法工艺流程示意图

燥、叠层、热压、硫化、磨饰加工而成。火车合成闸瓦是火车铸铁闸瓦的取代品，有低摩和高摩闸瓦两种。前者具有与铸铁闸瓦相近的摩擦系数，采用相同的制动机构，故能与铸铁闸瓦互换使用；后者用于 90t 以下的重载列车，由于摩擦系数较高，可使火车制动机构轻量化，并得到较高的减速度。火车合成闸瓦压塑料的原辅料和制备方法与汽车刹车片基本相同。压制成型时，需将金属衬板和压塑料都加入模具中压型。

6.2.3. 飞机用石棉刹车片

石棉基飞机刹车片主要用在军用飞机上，其结构由摩擦片和铝合金骨架组成，摩擦片有石棉橡胶基和石棉树脂基两种类型。考虑到飞机刹车片强度要求较高，则对选用的原材料要求也较高。石棉一般选用3级以上半硬结构棉，有的还需用特Ⅰ级棉。石棉使用前还需烘干至含水量在1%以下。石棉重量比为25%～40%。粘结剂选用SBR-1500型丁苯橡胶或松香改性酚醛树脂，其重量比分别约为14%和24%。填料有高岭土、硫酸钡、长石粉、去铁黄铜屑等。

飞机用刹车片生产工艺按粘结剂的不同也可分树脂型和橡胶型两种，其方法与汽车刹车片相似。但飞机用刹车片带有铝合金衬板，在热模压时，需将其和压塑料一起放入模具成型。

6.2.4. 石棉刹车带

石棉刹车带是以石棉为增强材料、用于制动减速机械设备（如拖拉机、挖掘机、锻压机等）的带状石棉制品。刹车带质地柔软、可弯曲，使用时，截成所需长度，铆接在设备的摩擦衬板上。

石棉刹车带根据石棉基材结构和生产工艺的不同可分为石棉编织刹车带、石棉布层压刹车带和石棉绒质刹车带3类。

石棉编织刹车带是将夹有铜丝或锌丝的石棉绒用织机织成所需宽度和厚度的石棉丝带，经水洗去污和烘干后，放入树脂罐中抽真空浸渍，然后进行自然干燥、辊压勒边、热处理和表面加工即成。

石棉布层压刹车带是将夹钢丝石棉布在上浆机上浸渍经素炼、混炼（加配合剂和填料）和出片后制成浆的橡胶溶液，经干燥、裁条、叠层制坯、大吨位热模压、硫化和表面加工即成。

石棉绒质刹车带是将V级石棉纤维加橡胶配合剂及填料在辊压机上同经塑炼、混炼（加沥青和树脂）的橡胶充分混合。然后将混合料切割出片，用制型机按所需厚度轧制成型，带坯经辊压、硫化和表面处理即成。

6.2.5. 石棉离合器面片

石棉离合器面片根据材质结构和生产工艺的不同分为石棉线缠绕、石棉布缠绕和石棉绒质3种。

石棉线缠绕离合器面片的制作方法和过程是将夹铜丝的石棉绒，依次浸渍树脂、橡胶和填料，干燥后，按规定的花瓣图案缠绕成离合器片毛坯，进行烘干，再经热模压、固化和磨面加工即成。石棉线缠绕离合器面片旋转破坏强度最高达8000～12000r/min，可用在轿车上。

石棉布缠绕离合器面片是将夹铜丝石棉布经浸渍树脂→干燥→贴胶布→干燥→开条，在缠绕机上缠绕成V型坯体，再经热模压、固化、双面磨面加工即成。石棉布缠绕离合器面片的旋转破坏强度可达6000～9000r/min，可用于要求较高的国产载重汽车和部分轿车上。

石棉绒质离合器面片是用石棉纤维与树脂、橡胶、填料在高速混合机上混合，经热模压、热处理和双面磨面加工而制成。石棉绒质离合器面片成本低，但性能较低，旋转破坏强度仅5000r/min左右，只能用于要求不高的车辆和机械上。

6.3. 石棉密封材料[36,39]

石棉密封制品绝大多数都是以石棉橡胶板作为基材复制或同其他材料复合而成，故又称为石棉橡胶制品。

石棉密封材料可分成垫片类、垫圈类和盘根类。垫片类是使用在管道法兰和容器法兰上的板状和片状密封材料。垫圈类是使用在泵、阀、釜上的模压成型的密封材料。盘根类是使用在泵、阀、釜上的绳状和绒状密封材料。石棉密封材料的分类及主要品种如图18所示。

- 石棉密封材料
 - 静密封件
 - 垫片
 - 石棉橡胶板（国家标准 GB 3985--83）
 - 耐油石棉橡胶板（国家标准 GB 539--83，部颁标准 JC 203—76）
 - 增强石棉橡胶板
 - 石棉乳胶板
 - 钢架石棉复合板
 - 石棉橡胶铜丝布
 - 石棉石墨钢丝布
 - 缠绕式垫片（国家标准 GB 4622—84）
 - 金属包垫片
 - 气缸密封垫片
 - 石棉钢片（部颁标准 JG 70—64）
 - 四氟复合垫片
 - 垫圈
 - 石棉橡胶垫圈
 - 石棉自密封垫圈
 - 石棉橡胶旋塞垫圈（国家标准 GB 3985—83）
 - 石棉炉门圈（部颁标准 JC 210—77）
 - 波型垫圈
 - 石棉纤维环
 - 动密封件
 - 盘根
 - 橡胶石棉盘根（部颁标准 JC 67—82）
 - 缓蚀型石棉制品
 - 铅片盘根
 - 油浸石棉盘根（部颁标准 JC 68--82）
 - 抗腐蚀石棉盘根

图18 石棉密封材料的分类及主要品种

6.3.1. 石棉密封材料基材

（1）石棉橡胶板 用60%～80%石棉纤维、10%～15%橡胶以及橡胶配合剂混炼轧制而成普通石棉橡胶板。它具有耐热、耐寒、耐一定化学腐蚀、良好的压缩性、

回弹性能和可加工性，广泛用于管道法兰、高压容器法兰、汽缸盖和各种接触面的密封。石棉橡胶板分高、中、低压板，3种板的石棉含量逐级递减。

高压板用于高温（450℃）和高压（5.88MPa）的水、饱和蒸汽、过热蒸汽、空气、煤气以及其他惰性气体的密封；中压板用于350℃高温、3.92MPa以下压力的水管和蒸汽管道等的密封；低压板用在200℃、1.47MPa压力以下一般水暖设备及低压水管和蒸汽管道的密封。3种板的横向拉伸强度分别为19.6MPa、12.25MPa和6.86MPa，回弹率分别为45%、40%和35%。密度约为1.6～2.0g/cm³。

以石棉和耐油橡胶为主要原料可制成耐油石棉橡胶板，其中丁腈橡胶和天然橡胶等量并用的300耐油板耐温300℃以下，用作燃油、石油基润滑油及冷气系统的密封垫片；使用纯丁腈橡胶的400耐油板，适用于400℃和压力3.92MPa的油品溶剂、碱类介质的密封。由于使用了丁腈橡胶，耐油板必须进行硫化处理。

普通石棉橡胶板或耐油石棉橡胶板中夹一层或多层镀锌钢丝网或不锈钢丝网可制成增强石棉橡胶板。该种板用于石油化工和航空及国防工业的高温、高压和超高温、超高压的设备管道，以及高速、小体积、大功率发动机的密封垫片。

未硫化耐油石棉橡胶板，中间夹入冲眼不锈钢片骨架，经粘合、压制、硫化，表面涂以润滑剂（石墨），即为石棉钢片。

（2）石棉乳胶板　以石棉绒、胶乳（丁腈、丁苯、氯丁或天然胶乳）、配合剂为主要原料，经打浆、抄取和硫化制成具有较好柔软性（压缩率12%～24%，回弹率≥55%）、拉伸强度（纵向≥10MPa，横向≥7MPa）、应力松弛（≤30%）的石棉乳胶板。该材料主要用作内燃机气缸密封垫片的基材、缠绕式密封垫片的填充物，以及发动机或其他机械装置的静密封垫片。

以薄钢板、冲齿薄钢板或钢丝网作中心骨架芯板，未硫化石棉乳胶板作基材，用胶粘剂粘结，经硫化及用隔离软膜、缓蚀剂（如铝粉、硅橡胶或无机复合材料）进行表面防粘处理，即可制成钢架石棉复合板。这种复合板的压缩率可达12%～24%，回弹率≥55%，应力松弛≤30%。

（3）石棉铜丝布　以铜丝为经线、石棉铜丝线为纬线交织成布，两面涂以橡胶和石墨制成的石棉布称为石棉橡胶铜丝布。它能在水、汽油、煤油、油类和其他石油产品等介质中工作。石棉橡胶铜丝布经线密度不少于60根/10cm，纬度密度不少于140根/10cm；含胶量（耐油胶浆）为30%～45%。经缓蚀处理成为缓蚀型铜丝布。

以石棉铜丝线经纬交织，两面涂以橡胶和石墨的石棉布称为石棉石墨铜丝布。其经线密度不少于96根/10cm，纬度密度不少于60根/10cm，含胶量控制在15%左右。如再涂以缓蚀胶并进行缓蚀处理，即成缓蚀型。其经向拉伸强度不小于60kg，纬向拉伸强度不小于40kg，最高使用温度可达300℃，可在玻璃器件生产线上作绝热保温材料。

6.3.2.　石棉垫片

（1）石棉橡胶板垫片　这是用石棉橡胶板冲制或切削而制成的各种形状断面和规格的垫片，可用于原基材工作条件下的各类管法兰和压力容器法兰的密封垫片。

（2）金属-非金属复合垫片

a. 缠绕式垫片　用不同的耐热合金钢带作骨架，不同的非金属带条作填充物，相互间隔连续缠绕，配以加强环或定位环制成的垫片，称为缠绕式垫片。所用的金属材料有0Cr13、0Cr18Ni9Ti、00Cr18Ni10、0Cr18Ni12Mo2Ti、蒙乃尔合金以及钢、铝等。常用的有铬钢、镍铬钢或镀锌软钢带；非金属带条有绝热石棉纸、耐油石棉橡胶板等。新发展的有聚四氟乙烯、膨胀聚四氟乙烯、柔性石墨和石棉乳胶板等。

缠绕式垫片的结构有圆型、方型和椭圆型，断面有V型和M型的。

缠绕式垫片可用于水、饱和蒸汽、过热蒸汽、油品、油气、酸碱等介质的管法兰，还用于压力容器法兰、手孔和人孔之中。其耐温性强，如使用的填充物为耐热石棉纸，使用温度可达500℃，使用柔性石墨则更高，使用聚四氟乙烯则可在－200～＋260℃下使用。

b. 金属包垫片　用不同材质的金属薄板将非金属垫片包裹、包覆起来或与之复合，压制成型，可制成金属包垫片。其特点是具有金属材料的耐腐蚀和耐热性及填充物的弹性，又能使其起到密封作用。所用包裹金属有镀锌铁皮、黑铁皮、铝板、钢板、不锈钢板等。非金属垫片有石棉橡胶板、衬垫石棉板、石棉乳胶板、聚四氟乙烯板、柔性石墨板等。

金属包垫片可做成各种复杂断面形状和平面形状，适用于各种形状复杂、密封面窄、直径大的高压容器法兰，可在－200～530℃情况下工作，并能耐化学品。金属-非金属复合垫片也能做成气缸密封垫片，具有耐水、耐油、耐温、耐老化和耐腐蚀等特点，有足够的机械强度和优异的压缩回弹率。

6.3.3.　石棉垫圈

金属箔轧制成波纹带条，波谷涂刷粘合剂（如压敏胶），嵌入石棉线，缠绕成坯，加上润滑材料（如石墨），经压制而成波型垫圈，可用于高压高温阀门密封材料。

石棉铜丝布和橡胶粘合剂，经折叠，模压、硫化而成胶布自密封垫圈。合金丝、石棉绒、橡胶粘合剂，经缠绕、模压、硫化而成胶线自密封垫圈。金属箔片和石棉绒缠绕、压制而成波型自密封垫圈。

石棉绳或石棉线浸以50%～60%的地蜡、凡士林和胶体石墨等混合液，经模压而成石棉纤维环，用于火炮反后座装置的紧塞环。

石棉橡胶板冲切成圈，表面涂以粘合剂，多圈贴合，经模压、硫化而成旋塞衬套，用于中低压锅炉水位器、反应釜和管道等处。

石棉布、石棉铜丝布涂以耐热或耐油胶料，或聚四氟乙烯分散液，经折叠制成密封垫片——石棉炉门圈，用于压力为4.5MPa和温度为280～350℃的锅炉人孔、手孔、以及搪瓷反应釜密封垫片。

6.3.4. 石棉盘根

油浸或橡胶石棉盘根分别为用浸渍油、橡胶的石棉线（或含铜丝、铅丝等金属的石棉线）编织或扭合的圆形或方形石棉绳或浸渍石棉布，经折叠轧制成方绳，经浸油脂（橡胶）、涂石墨轧制而成的泵、阀、釜的密封材料。

无铜丝和含铜丝石棉盘根的容重分别为0.9g/cm^3和1.1g/cm^3，油浸盘根的浸渍剂含量25%～45%，可在蒸汽、空气、工业用水、重质石油产品等介质，压力4.41MPa，温度350℃以下的条件下使用。橡胶盘根的含胶量为18%～28%。适合于温度250～550℃、压力4.41～7.84MPa的阀门中使用。

温石棉线或角闪石石棉线编织成绳，浸渍聚四氟乙烯，或将它们同聚四氟乙烯纤维混编并浸渍聚四氟乙烯可制成耐腐蚀石棉盘根。它能耐多种酸、碱。经热处理它能用于高压、高速往复泵和旋转泵中。

普通或铜丝石棉布涂胶同铅片用聚氨酯粘合，经半硫化再包裹石棉布、轧型、硫化制成铅片盘根，可用作高速旋转、温度300℃以下的高压反应釜及往复泵的密封材料。

6.4. 石棉保温制品[40,41]

石棉纤维不自燃、耐热，制成的纺织制品，导热系数显著降低，是优良的保温材料。石棉保温制品是以纱、线、绳、布、纸、毡、粉、管等形式作为热力设备和热工管道的保温材料。

石棉保温制品根据高温下灼烧失量可分为5个等级[41]：①烧失量低于16%时，适用于550℃以下；②烧失量低于19%时，适用于500℃以下；③烧失量低于24%时，适用于350℃以下；④烧失量低于28%时，适用于250℃以下；⑤烧失量低于32%时，适用于200℃以下。

石棉保温制品按其形式可分为：织造类（石棉纺织制品）——石棉纱、线，石棉绳，石棉布、带等；造纸类——热绝缘石棉纸、衬垫石棉纸板保温石棉板；模制类——石棉硅酸钙板、碳酸镁石棉管、泡沫石棉，涂料类——石棉硅酸盐复合涂料。

6.4.1. 石棉纺织制品

石棉纺织制品是由石棉纤维同棉花和人造棉等其他纤维混合后，用纺织机将其纺成具有一定强度和细度的纱线，然后再将纱线编结或织造成各种石棉绳、石棉布和石棉带等。

（1）种类 石棉纺织制品种类、规格繁多。按制造方法有石棉纱、石棉线、石棉绳（扭绳、圆绳、方绳和松绳）、石棉布、隔膜石棉布、石棉带和石棉套管等。石棉线、布有用金属丝（铜丝、铅丝、不锈钢丝、各种合金丝等）和非金属丝（玻璃丝线、化纤丝线、聚四氟乙烯丝线、棉纺线、麻纱线等）增强的，也有浸涂润滑油和石墨、橡胶和石墨或浸渍聚四氟乙烯的，然后用它们经编结、卷制和轧制制成盘根等制品。各种石棉纺织制品又分别按支数、外径、幅宽、厚度、管径等分成各种不同的规格。

石棉纺织制品的分类及主要用途如下。

a. 纱线 用于保温隔热、密封填塞、气灯罩扎线、复制绳、布、带、套管等。

b. 绳 用于保温隔热、密封填料、复制橡胶盘根、油浸盘根、聚四氟乙烯盘根及其他复合材料。

c. 布 用于保温隔热、电解槽隔膜、耐碱、防腐防火，复制盘根、被、衣、手套、帽罩、靴、垫圈及其他材料。

d. 带 用于保温隔热、烧焊衬垫、电气绝缘、复制橡胶刹车带、树脂刹车带等。

e. 套管 用于线材的保温隔热、电气绝缘、防腐蚀等。

（2）生产方法 中国石棉纺织制品及其复制品生产工艺流程见图19。英国唐纳（Turner）石棉公司纺织制品生产工艺流程见图20。

石棉纺纱工艺有手纺、干法机纺和湿法机纺3种。手纺产量低，纱线粗细不匀，强度差，劳动强度大，正在逐渐淘汰。

干法机纺目前是国内外石棉纺纱的主要生产方式。干法机纺过程包括原棉开棉、除杂、与其他纤维混棉、梳棉机梳棉成条和纺纱机上加捻成纱。国内外的工艺流程大致相仿。但国外由于使用的石棉纤维原料为纺织级商品棉，长度较长，性状均一，匀度较好，含砂、尘量少，故原棉处理工序较为简单，基本不用筛选设备。另外，国外普遍使用料仓，不再装包拆包，减轻了劳动强度，也减少了扬尘点。

为了消除扬尘，充分利用短纤维，并减少机纺工艺中棉花或其他纤维的掺加量，国外自50年代，中国从70年代开始，开发和使用了一种新型纺纱法，即湿法纺纱法。湿法纺纱生产过程分水选、制浆、成膜纺纱和整理。水选主要是将石棉绒松解，并去除绒中杂质和纤维束。制浆包括用表面活性剂浸泡石棉，使之倾向松散和用打浆机将

石棉纤维均匀分散开来。成膜纺纱包括成膜、凝固、脱水干燥和纺纱等工序。膜条成型有凝固法和干燥法两大类。在凝固法里，成膜纺纱在一台机器上连续完成，即浆液先成形为膜条，然后浸入凝固液，使膜凝结增强。凝固后的膜条经压榨脱水及离心锭湿捻，得到一定细度、强度和捻度的湿纱条。使用干燥法时，浆液成形为薄膜后，经脱水、干燥、焙烧、成卷、分切成膜饼，然后在纺纱机上加捻成纱。整理，主要是对凝固法而言，即将湿纱重卷成筒或成绞，并用溶剂萃取法和高热驱除法去除残存的有机凝结物质。

(3) 纺纱后用纱制成各种制品

a. 石棉线　它是用二根或二根以上的石棉纱线捻合而成的。捻合时，还可夹入各种金属丝或其他纤维纱制成增强线。捻线设备有翼锭捻线机和环锭捻线机。目前主

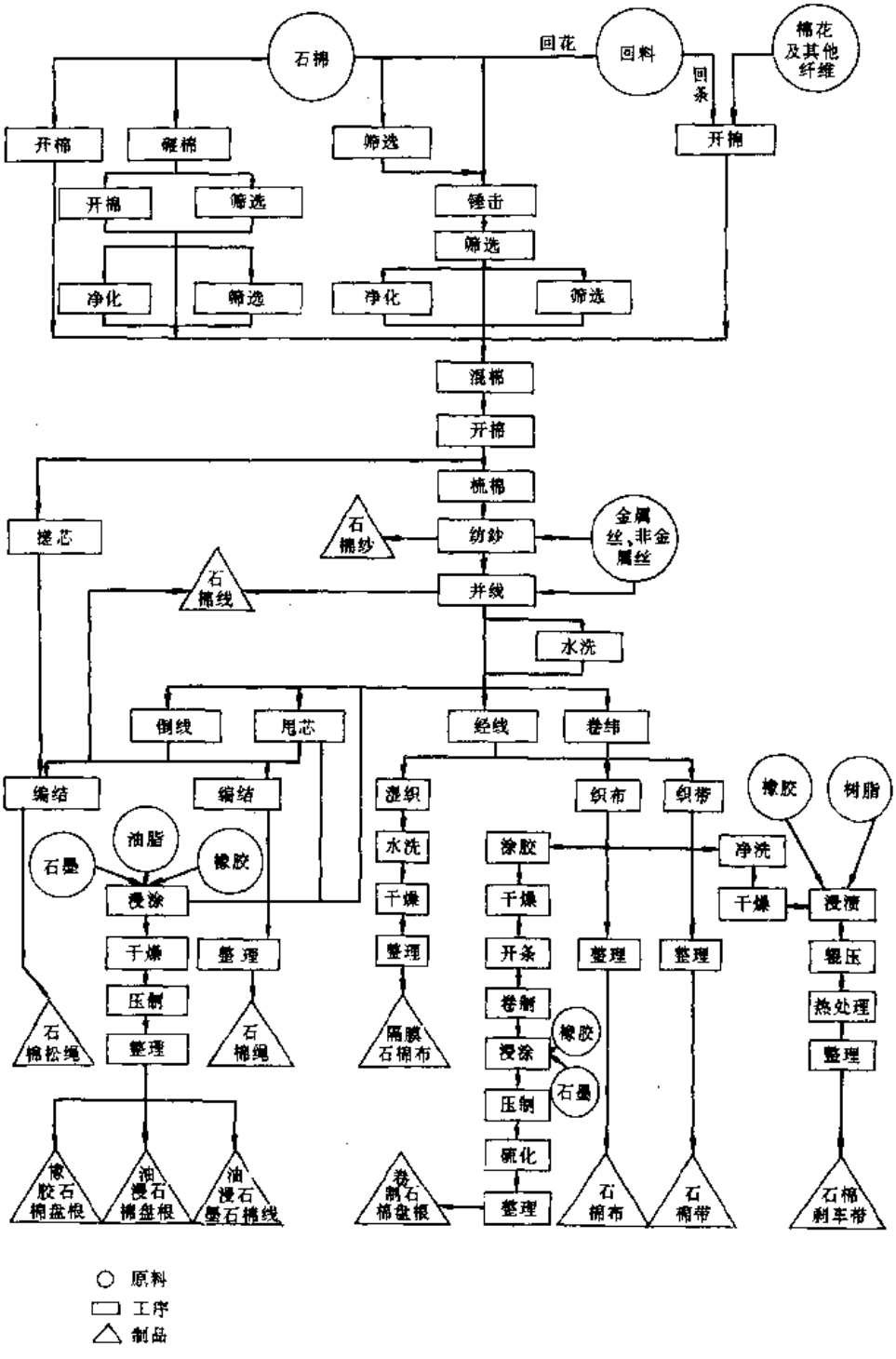


图 19　中国石棉纺织制品及其复制品生产工艺流程[40]

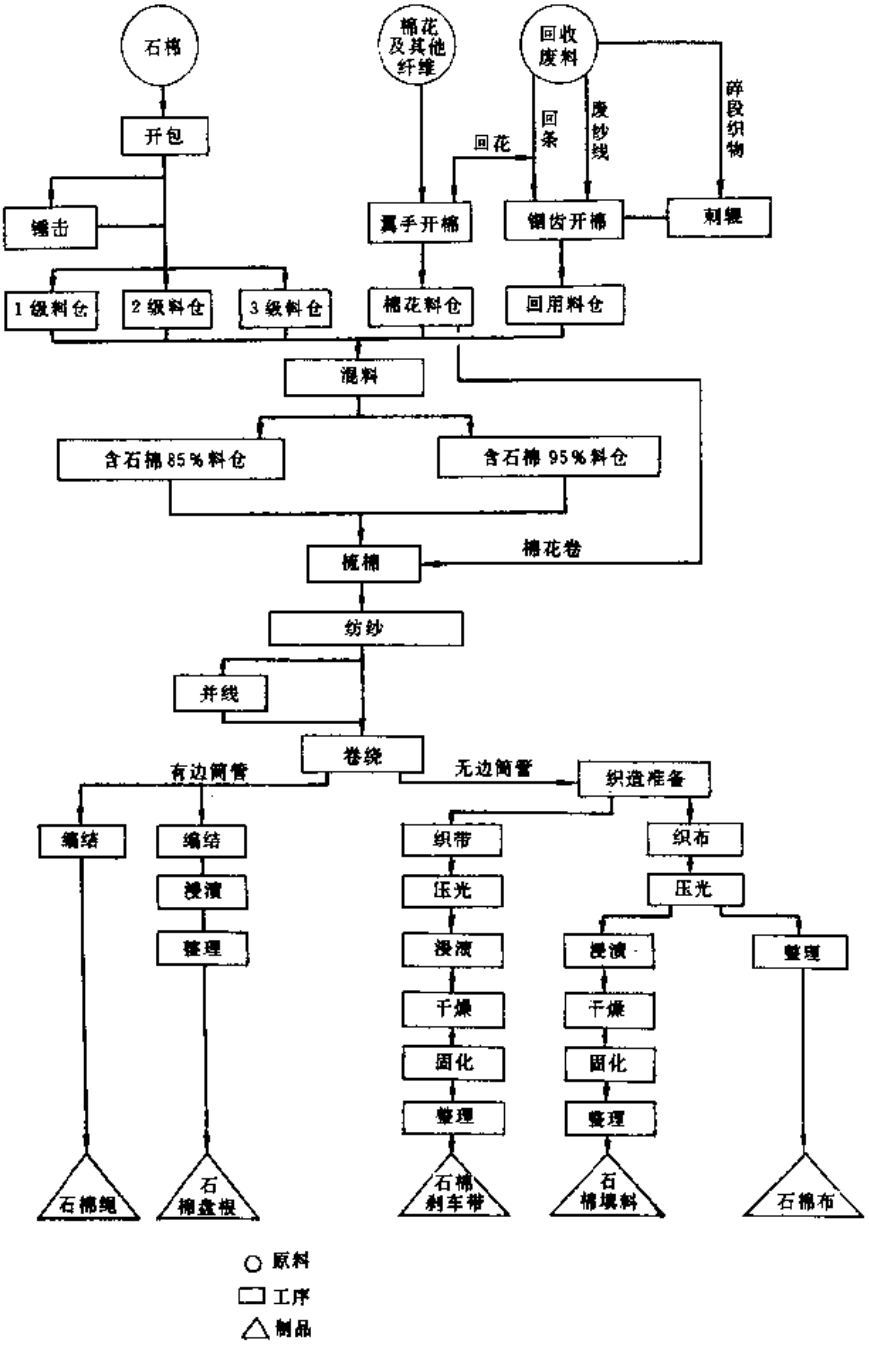


图 20 英国唐纳（Turner）石棉公司纺织制品生产工艺流程[40]

要采用产量高、操作简易的环锭捻线机。国产定型的有R812S型环锭捻线机。

b. 石棉绳 它是以石棉线或纤维绒为芯（也有少量是无芯的），用多根石棉线扭合或编结而制成的绳状产品。石棉绳的种类如下：

扭绳——由多根石棉线在卧式扭绳机（分横式和直式两种）上扭合而成的圆形石棉绳。

圆绳和方绳——以扭绳为芯，用立式或卧式编结机，在芯外编结包缠一层或多层石棉线而制成的圆形或方形的石棉绳。此种绳也有不用扭绳芯，而是用石棉线穿串绳子芯部编结而成的。方绳按编结型式有套编型、发辫型和串芯型3种。

松绳——以石棉和棉花纤维混合绒为芯，芯外再编结包裹一层菱形网状的石棉线而制成的似圆形石棉绳。

c. 石棉布和石棉带 是由两组相互垂直的石棉线（或纱）在织布（带）机上交织而成。目前尚无专门定型的石棉织布机，中国采用的石棉织布机是借用其他行业的织布机改装的，较多采用的是1511M型和1515型棉织机。带同布的差别是宽度较小（<200mm）而厚度范围较大（0.4～50mm）。在同一织带机上可同时织多条

带子。

6.4.2. 石棉绝缘保温纸品

用石棉纤维和粘合剂加一定量的回料混合制浆抄取可制成石棉热绝缘纸、衬垫石棉纸和石棉板。所用石棉纤维为Ⅳ，Ⅴ级，配合比在 48%～55%，回料在 40%～49%。粘合剂为聚乙烯醇、聚醋酸乙烯乳液及桃胶液（用于衬垫板）。石棉纸和衬垫石棉纸板，烧失量<18%。石棉纸主要用作电机工业、铝浇铸的隔膜、电器罩壳及工业设备的隔热保温材料；石棉板主要用于内燃机气缸密封垫片及石化管道、设备法兰密封垫、浇铸隔膜材料等。

用石棉纤维、粘合剂和填料，加一定量回料，通过制浆抄取法或压制法可制成保温石棉板。所用石棉纤维为Ⅴ，Ⅵ级，配比为 42%～62%，填料为陶土，粘合剂为聚乙烯醇和桃胶液，回料添加量约 35%，保温石棉板烧失量<18%，主要用于各类工业隔热、保温、冶炼、防火及电器绝缘。

6.4.3. 泡沫石棉

石棉纤维在阴离子表面活性剂的作用下充分松解，经加硅酸钠制浆、发泡、成型、干燥，制成网状结构的多孔毡状泡沫石棉。

泡沫石棉具有容重小、能隔热、防冻、防震、吸音、不老化、柔软、挠度大、施工简便、成本低、无粉尘飞扬等优点，广泛用作各工业部门锅炉、热力管道设备、冷冻设备等的保温、隔热、绝冷、吸音材料。

6.4.4. 碳酸镁石棉砖、管

以工业用碱式碳酸镁与石棉纤维混合，加入粘合剂，模压而成石棉砖和管，可用于 300℃以下设备和管道的隔热保温。所用粘合剂为水玻璃，石棉纤维需用Ⅱ级棉。

6.5. 石棉特种制品

石棉特种制品指的是特定用途的石棉制品，主要是利用石棉纤维优良的不燃烧、耐热、隔热、保温、电绝缘以及过滤等性能，将其进行制浆抄纸、纺纱织布或进行其他特殊处理制成相应功能的产品。

属于石棉纸类特种产品有电绝缘石棉纸、电绝缘橡胶石棉板、隔热衬垫石棉片和玻璃引上辊、手拉辊的隔热石棉片等。它们是石棉纤维、粘合剂（聚乙烯醇、聚醋酸乙烯乳液或橡胶）加一定量的回料经打浆抄纸、冲裁而成。

制作电绝缘制品的石棉纤维均要求使用中长纤维，纯净度要求较高，故在生产过程中，首先要对其进行进一步松解、除砂、除尘和除杂，特别是要排除原棉中的金属氧化物。

电绝缘石棉纸有两个牌号，Ⅰ号纸能经受 1200～2000V 的电压，主要用作大型电机磁板线圈匝间电绝缘材料。Ⅱ号纸能经受 500～1000V，主要用作电器开关、仪表等隔弧绝缘材料。

电绝缘橡胶石棉板室温击穿强度，每 0.1mm 不低于 500V，主要用作电机磁板线圈匝间绝缘材料。

隔热石棉片是用保温石棉板按要求形状和规格尺寸经冲模冲制而成。玻璃引上辊或手拉辊石棉片的耐高温、不燃性能要求较高，耐温分别不低于 400℃和 700℃，烧失量<18%，生产时应选用耐高温的中长石棉纤维。

编织型特种制品有隔膜石棉布、石棉绝缘带和石棉绝缘套管等。

隔膜石棉布是水电解槽隔膜材料，也可用于高温设备保温隔热，其烧失量<19%，拉伸强度径向应>2157.5N（220kgf），纬向应>1667.1N（170kgf），经纬密度应分别不少于 140 根/10cm 和 76 根/10cm，单位面积重量和花纹也有要求，故采用四片棕框八排棕丝在重型织布机上喷水湿法织造。

石棉绝缘带采用干、湿法石棉线、石棉纱在织带机上交织而成。它主要用于直流管电机，电动机线圈以及转子线型电动机和短路环等的包缠电绝缘材料，也可用于热管道和设备的绝热。

绝缘套管是用石棉线在圆绳编结机上编结的圆形空心绳，主要用作 350℃热电偶护套和飞机、船舶的电器仪表引线套等，以及电机的线圈等。

石棉粒状绝热支撑材料是用石棉短纤维、粘合剂（聚乙烯醇、桃胶液、硅胶等）及填料，经制浆抄纸（板）后冲制而成；也可用这些原材料加水混料后压制或冲压而成。石棉粒可用于保温瓶胆两层玻璃封口时的支撑材料等。

石棉纤维经碱煮酸洗制成的酸洗石棉可用作过滤用的化学试剂。

石棉纤维经过烧碱处理制成坚硬颗粒状烧碱石棉，很易吸收二氧化碳，生成碳酸氢钠或碳酸钠。用此特性，可用以测定某种气体中二氧化碳的含量，以便监控生产过程中碳的含量。例如，在炼钢中，常用烧碱石棉试验前后的重量差来测定钢铁材料中的含碳量。水果及蔬菜的冷藏库，也可用同法测定仓库内二氧化碳的含量，以此确定水果和蔬菜的新鲜程度。

7. 石棉尘害与防治[42～46]

7.1. 尘　害

石棉尘害及其防治的研究已有 60 多年的历史。到 50～60 年代石棉致癌已成为人们的共识。70 年代以来，世界主要石棉生产国，特别是第二大生产国和最大的出口国的加拿大，大力开展石棉尘害机理和防治的研究，积极进行石棉生产和使用中的粉尘控制。与此同时，环保部

门对石棉尘害的非议日趋增多。80年代以来，各国对石棉生产和应用中粉尘控制提出了更加严格的要求（见表7），瑞典、德国、比利时、法国和丹麦等一些欧洲国家先后作出了禁用石棉纤维的决定。1989年7月美国职业安全和卫生局发布了禁止使用石棉的决定，规定分3步逐步禁用石棉。第一步禁止使用石棉生产地板、屋面板、管道保温材料、石棉水泥板、聚乙烯石棉地板和石棉布，于1990年8月27日生效；第二步禁止使用石棉生产密封衬垫和部分摩擦材料，于1993年8月25日生效；第三步禁止使用石棉生产石棉水泥管、波形瓦、辊压板、石棉水泥压力板、屋面和非屋面涂料、刹车块和新产车辆的鼓式和盘式刹车片，于1996年8月26日生效。与此同时，各国工业界及加拿大政府和工业界则持不同的观点，主张有控制地使用石棉。他们对石棉与健康的问题进行了长期广泛的研究，取得了一定的进展。

表7 一些国际组织及部分国家对石棉生产场所粉尘浓度的规定

国家或组织	浓度极限 根纤维/cm³		发布时间	备注
	温石棉	角闪石石棉		
国际卫生组织	1		1989年	
国际劳工组织	1		1986年	
欧洲共同体	1	0.5		
澳大利亚	2	2	1979年	
奥地利	2	2	1980年	
加拿大	2	铁石棉 0.5 蓝石棉 0.2	1981年	
德国	1	1	1982年	
日本	1	铁石棉 0.5	1992年	禁用蓝石棉
瑞典	1	除蓝石棉外均为1	1976年	
英国	1	建议铁石棉 0.5		禁用蓝石棉
中国	2mg/m³	2mg/m³		

当前石棉工业界和科技界对石棉问题的主要论点如下。

(1) 与吸入石棉粉尘有关的疾病主要有3种，即石棉肺、肺癌和间皮瘤。对于饮用水含有石棉纤维的地区，未发现其居民的胃肠癌发病率明显高于其他地区的现象。曾进行过动物试验，在其饲料中掺入几种石棉纤维，喂老鼠食用，并未发现癌症。故专家们认为，咽入石棉纤维同胃肠道癌症并无明显联系。

(2) 石棉致癌与环境纤维浓度、接触纤维时间长短有关。致病性随着环境粉尘浓度及接触粉尘的时间的增加而增大。粉尘浓度控制在1根纤维/cm³的限值以下，不会造成致癌的危险。至于致病粉尘浓度及时限问题，由于现代石棉厂矿粉尘浓度控制较严，且发病潜伏期较长，目前要作出具体的结论尚无足够的依据。

(3) 抽烟同得肺部疾病有密切的关系。处在石棉粉尘环境下的人员，抽烟者得肺癌的可能性比不抽烟者高4倍。

(4) 从事各种石棉采选矿和制品生产的人员，发生间皮瘤的危险各不相同，接触蓝石棉及铁石棉的人员比只接触温石棉的人员危险性要高得多；接触混合纤维的人员，其得病危险性居中。

(5) 石棉致癌的主要因素之一是纤维的尺寸。长度为5～8μm，细度<1.5μm，以及长径比≥3、<8的纤维是最危险的。从这点出发，角闪石石棉则要比温石棉更危险。

(6) 关于应用石棉制品的危害问题。研究表明，使用石棉屋面的城镇和利用石棉保温材料的建筑物周围空气中的纤维浓度约比石棉行业生产现场粉尘浓度限值低1000～10000倍。建筑物的粉尘则更少。汽车在制动中释放的粉尘只占摩擦片中石棉含量的0.3%，且制动所产生的热能将99.7%的石棉转化为橄榄石和镁橄榄石。均不构成致癌威胁。

(7) 代用纤维，如岩棉、矿棉和玻璃纤维等同样对人体有害；另一些代用品，如陶瓷纤维、碳纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维、聚四氟乙烯纤维等则价格要比石棉纤维高得多。此外，所有代用纤维只是在某些性能上相当或超过石棉纤维，但就石棉的综合性能而言，目前尚无一种代用纤维可与之匹配。

(8) 世界石棉工业界至今仍认为，石棉是综合性能优越的、无以类比的纤维材料，只要在石棉的生产和使用中严格遵守操作和使用规程，严格控制粉尘浓度，石棉还能继续安全地为人类服务，不会对人类造成严重的威胁。

7.2. 防 治

石棉粉尘的防治一直是石棉行业普遍关注和积极开展的工作。常用的防治方法如下。

(1) 密闭生产 凡用于处理石棉矿石或纤维的设备均配备密闭罩，防止粉尘外扬。经常去除设备可能外扬的粉尘，消除二次扬尘的可能。

(2) 配备有效的除尘系统 凡可能产生粉尘的尘源都装备局部除尘装置，整个车间或工厂都处于负压下作业。含尘气体需经过滤净化后才能排入大气。生产人员均配备个人防尘机具，实行无尘害安全生产。

(3) 开发石棉代用材料 国外石棉保温制品已逐步被多种新型保温材料所取代。石棉粉已被淘汰。

a. 石棉密封材料 新型代用纤维有：芳纶纤维、聚四氟乙烯纤维、碳纤维、柔性石墨、玻璃纤维和陶瓷纤维等。多数是两种以上非石棉纤维配合使用。这些纤维性能

良好，但其价格较高，且单种材料的综合性能尚赶不上石棉纤维。

b. 石棉制动制品　自 80 年代起，无石棉制动制品纷纷进入市场，欧美多数新型车辆和新生产的车开始采用无石棉衬片和面片。目前采用的非石棉纤维主要有钢纤维、玻璃纤维、芳纶纤维等。盘式制动器普遍采用半金属制动器来代替石棉材料。

石棉代用材料和石棉制品的替代产品如表 8 所示。

表 8　石棉代用材料和替代产品[45]

石棉制品	石棉代用材料或替代产品
石棉水泥管	球墨铸铁管、聚氯乙烯管、预应力混凝土管、增强混凝土管
石棉水泥板	聚丙烯、硅酸钙、水泥、玻璃纤维、陶瓷纤维、波纹状玻璃纤维增强塑料、波纹状聚氯乙烯、玻璃纤维增强的水泥、乙烯基挡板、铝挡板
摩擦材料	半金属制动闸、玻璃纤维、芳纶纤维、矿渣纤维、钢纤维、弗兰克林纤维
绝缘材料	玻璃纤维、陶瓷纤维、硅酸钙、水泥
密封材料	玻璃纤维、碳纤维、石墨、芳纶纤维、陶瓷纤维、聚四氟乙烯、云母
纸张	玻璃纤维、陶瓷纤维、赛璐珞
石棉纺织制品	玻璃纤维、陶瓷纤维、碳纤维、芳纶纤维（芳族聚酰胺纤维）
涂料	赛璐珞、聚乙烯薄膜、陶瓷纤维、粘土、滑石、石灰石、硅灰石、玻璃纤维、碳纤维、聚丙烯纤维、芳纶纤维、聚乙烯纤维

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, p. 267, 1978.

[2] 斯坦雷 J. 莱方德著，叶立鑫等译，《工业矿物与岩石》，第 4 版，6～43 页，中国建筑工业出版社，北京，1983 年。

[3] 湖北建筑工业学院选矿教研室、金州石棉矿，《石棉选矿》，1～18 页，92～275 页，中国建筑工业出版社，北京，1978 年。

[4] 中国建筑材料供销公司等编，《建材企业商品手册》，570～572 页，中国建筑工业出版社，北京，1987 年。

[5] W. 哈本，L. 巴茨著，黄振威译，《非金属地质学》，279～290 页，国家建材局地质研究所，北京，1986 年。

[6] 吴蓉编，"石棉"，载于《国外非金属矿山手册》，1～44 页，全国建筑材料工业非金属矿技术情报网、国家建筑材料工业局技术情报研究所编，北京，1985 年。

[7] 同[1]，p. 277.

[8] Speil, S., Leineweber, J. P., *Environ. Res.*, **2**(3), 1969.

[9] Chisholm, J. E., *J. Mater. Sci.*, **8**, 475(1973).

[10] Veblen, D. R., Buseck, R. R., Burnhem, C. W., *Science*, **198**, 359(1977).

[11] 同[1]，pp. 272～276.

[12] Badollet, M. S., *Can. Min. Metall. Bull.*, **1**, (1951).

[13] Pundsack, F. L., *J. Phys. Chem.*, **59**, 892(1955).

[14] Pundsack, F. L., Reimschussel, G. P., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1218(1956).

[15] 同[2]，11 页。

[16] Pundsack, F. L., *J. Phys. Chem.*, **65**, 30(1961).

[17] Lincoln, "Chrysotile Asbestos —— A World Resource", *Industrial Minerals*, (10), 31(1975).

[18] Hodgson, "Amphibole Asbestos —— A World Resource", *Industrial Minerals*, (10), 37(1975).

[19] Farrow, "The Asbestos Industry Survival, a forecast to the Year 2000", *Industrial Minerals*, (11), 49(1984).

[20] Asbestos, "Rising in East But Setting in West", *Industrial Minerals*, (4), 21(1986).

[21] "A Profile of SA Mineracao de Amiante —— Brazil's Asbestos Producer", *Industrial Minerals*, (3), 63 (1984).

[22] Andy Skillen, "Asbestos", Industrial Minerals, Annual Review on Metals and Minerals, p. 81, Industrial Minerals, London, 1995.

[23] Ременник, Л. М., Коновалов, Ю. М., "Техноло гия горных работ на карьерах", Горный Журнал, (10), 7～12(1982).

[24] Тихомиров, И. И., Миронова, Е. М., "Механизация Вепомог. работ на карьерах", Горн. Ж., (10), 15～16 (1982).

[25] 《2000 年中国非金属矿工业发展战略研究》编委会编，《2000 年中国非金属矿工业发展战略研究》，24～59 页，中国建材工业出版社，北京，1992 年。

[26] 《当代中国》丛书编辑委员会编，《当代中国的建筑材料工业》，243～260 页，中国社会科学出版社，北京，1990 年。

[27] Кораблев, И. К., Кочелаев, В. А., Половнев, Б. А., Стеканова, Г. М., "Обогг. абестовых руд.", Горн. Ж., (10), 18～21(1982).

[28] GB 8071—87.

[29] 《非金属矿国内标准汇编》，234～269 页，国家建材工业局标准化研究所，北京，1991 年。

[30] 加拿大石棉纺织品协会、魁北克石棉采矿协会编，戎培康等译，《温石棉检验手册》，中国建筑工业出版社，北京，1980 年。

[31] 《非金属矿工业手册》编辑委员会编，《非金属矿工业手册》，1145～1146 页，冶金工业出版社，北京，1991 年。

[32] 同[31]，1286～1311 页。

[33] 同[25]，60～114 页。

[34] 同[29]，119～231 页。

[35] Rong Peikang, Yu Yangtang, "The Asbestos Cement Manufacturing Industry in China: It's Today and Tomorrow", Proceedings of the First Int. Conference on Asbestos-Cement, pp. 368～373, Cannes, France, 1986.

[36] H. 萨宁等著，戎培康、亚力译，《石棉制品的生产》，中国建筑工业出版社，北京，1988 年。

[37] 北京市石棉厂等编,《石棉摩擦材料》,中国建筑工业出版社,北京,1977年。
[38] 《非金属矿工业手册》编辑委员会编,《非金属矿工业手册》,1226～1248页,冶金工业出版社,北京,1991年。
[39] 同[38],1180～1225页。
[40] 徐时昌编著,《石棉纺织工艺》,中国建筑工业出版社,北京,1987年。
[41] 同[38],1159～1180页。
[42] 王家骅、罗捷,"石棉工人职业病防治措施",载于《2000年中国石棉制品工业发展战略研讨》,103～105页,中国非金属矿工业总公司,北京,1989年。
[43] Jacques Dunnigan, Nola Katherine Seymoar, "A Scientific Update on Asbestos and Health", Paper on Meeting of the International Group on the Safe Use of Asbestos, Geneva, 1988.
[44] "Asbestos", pp. 29～61, Energy, Mines and Resources Canada, 1986.
[45] Robert L. Virta, "Asbestos Substitutes Matching Performance", *Industrial Minerals*, (Dec.), 47～51(1992).
[46] Peter Harben, "What's New After Asbestos", *Industrial Mineral*, (Sep.), 51～59(1980).

shimo

石 墨 Graphite

见碳 3.石墨。

shiying

石 英 Quartz

见二氧化硅。

shiyou

石 油 Petroleum

秦同洛 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (1., 6.3., 7.1., 7.4.)
王文彦 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (统稿, 1., 6.3., 7.1., 7.4.)
张大江 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (2., 3., 4.)
刘雨芬 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (5.)
程克明 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (6.1.)
张万选 石油大学 (北京) (6.2.)
郑晓东 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (7.2.)
苏艾国 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (7.3.)
谭廷栋 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (7.5.)
周煜辉 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (8.)
樊世忠 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (8.)
刘翔鹗 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (9.)
岳清山 中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院 (9.)
龙怀祖 中国石油天然气总公司石油规划设计总院 (10.)

1. 概述 …… 622
2. 石油的组成 …… 623
2.1. 天然气的组成 …… 623
2.1.1. 有机成因气 …… 624
2.1.2. 无机成因气 …… 624
2.2. 原油和沥青的组成 …… 625
2.2.1. 饱和烃 …… 626
2.2.2. 芳香烃 …… 627
2.2.3. 胶质 …… 627
2.2.4. 沥青质 …… 627
2.3. 有机金属化合物 …… 627
3. 石油的分类 …… 628
3.1. 原油的分类 …… 628
3.1.1. 原油的沉积相分类 …… 628
3.1.2. 原油的成熟度分类 …… 628
3.1.3. 原油的化学组成分类 …… 628
4. 原油的评价 …… 631
4.1. 原油炼制评价 …… 631
4.1.1. 原油性质分析 …… 631
4.1.2. 烃类组成分析 …… 633
4.2. 原油的地球化学评价 …… 633
5. 石油储量 …… 633
5.1. 石油储量分级 …… 633
5.1.1. 探明储量 …… 633
5.1.2. 控制储量 …… 634
5.1.3. 预测储量 …… 634
5.1.4. 远景资源量 …… 634
5.2. 储量计算方法 …… 634
5.2.1. 地质储量计算方法 …… 634
5.2.2. 可采储量计算方法 …… 634
5.3. 储量评价 …… 635
5.3.1. 产能 …… 635
5.3.2. 地质储量丰度 …… 635
5.3.3. 储量规模 …… 635
5.3.4. 油气藏埋藏深度 …… 635
5.4. 油气储量分布 …… 635
6. 油气生成、运移、聚集 …… 636
6.1. 油气生成 …… 636
6.1.1. 油气生成的地球化学条件及模式 …… 636
6.1.2. 油气生成理论研究的新进展 …… 637
6.2. 油气运移 …… 638
6.2.1. 油气运移的动力因素 …… 638

6.2.2. 油气初次运移 …… 639
6.2.3. 油气二次运移 …… 640
6.3. 油气聚集（圈闭与油气藏） …… 640
6.3.1. 构造油气藏 …… 640
6.3.2. 地层油气藏 …… 640
6.3.3. 圈闭类型与储量分布 …… 640
7. 油气调查与勘探 …… 642
7.1. 地质法 …… 642
7.1.1. 地面地质测量 …… 642
7.1.2. 油气地质专题研究 …… 642
7.2. 地球物理勘探 …… 642
7.2.1. 重力勘探 …… 643
7.2.2. 磁法勘探 …… 643
7.2.3. 电法勘探 …… 644
7.2.4. 地震勘探 …… 644
7.3. 油气地球化学勘探 …… 645
7.3.1. 原理 …… 645
7.3.2. 方法 …… 645
7.3.3. 效果与问题 …… 646
7.4. 钻井法 …… 646
7.4.1. 制图井 …… 647
7.4.2. 构造井 …… 647
7.4.3. 地质剖面井 …… 647
7.4.4. 基准井 …… 647
7.4.5. 参数井 …… 647
7.4.6. 探井 …… 647
7.5. 地球物理测井 …… 647
7.5.1. 电测井 …… 647
7.5.2. 声测井 …… 648
7.5.3. 核测井 …… 648
7.5.4. 其他测井 …… 649
8. 石油钻井 …… 649
8.1. 井的类型 …… 649
8.2. 钻井方式 …… 649
8.3. 井身结构 …… 650
8.4. 钻井工艺 …… 650
8.5. 钻机 …… 650
8.6. 钻头 …… 650
8.7. 钻柱 …… 650
8.8. 钻井液 …… 651
8.9. 固井 …… 651
8.10. 保护油气层 …… 651
9. 油气藏开发与开采 …… 651
9.1. 油气藏开发 …… 651
9.1.1. 油气藏 …… 651
9.1.2. 储层物理性质 …… 652
9.1.3. 流体饱和度 …… 652
9.1.4. 油气藏及其流体性质 …… 652
9.2. 油气田的开发方式、开发层系和井网 … 654
9.2.1. 开发方式 …… 654
9.2.2. 开发层系 …… 654
9.2.3. 开发井网 …… 654
9.3. 石油开采技术 …… 654
9.3.1. 石油开采方式 …… 654
9.3.2. 油田注水技术 …… 655
9.3.3. 油藏增产技术 …… 656
9.3.4. 油井堵水和注水井吸水剖面调整技术 … 657
9.3.5. 提高石油采收率技术 …… 658
9.3.6. 水平井开采技术 …… 658
10. 油气集输及贮运 …… 659
10.1. 集油和集气 …… 659
10.2. 油气处理工艺 …… 659
10.3. 油气贮运 …… 660
10.3.1. 原油贮运 …… 660
10.3.2. 天然气贮运 …… 661
参考文献 …… 661

1. 概　述

石油广泛分布于地壳中，常以气态、液态、半固态或固态出现，或在同一地方以不止一种形态出现。英文的Petroleum，是由希腊文Petra（岩石或石头）和拉丁文Oleum（油）两词合成的[1]。“石油”这一术语，在中国始见于北宋沈括所著《梦溪笔談》中“鄜延境内有石油，舊說高奴縣出脂水，即此也”；“石油……出于水際沙石，与泉水相雜悶悶而出”[2]。

从化学成分看，任何一种石油都是非常复杂的烃类混合物，并含有少量氮、氧及硫等杂质。液态石油，亦称原油，以区别于精炼油，主要是由各种液态烃类组成，并含有不等量的可溶性气体、沥青及杂质等。石油气是由比较轻的石蜡烃组成，其中以甲烷气最多。半固态及固态石油，包括各种重烃和矿沥青类，如地沥青（asphalt）、焦油（tar）、黑沥青（albertite，脉状焦性沥青的一种）、硬沥青（gilsonite，固体焦性沥青的一种）或脆沥青（grahamite，地沥青的一种）等，矿沥青（bitumen）则是个统称。石油的命名和科学分类，目前还不统一，不同专业人员都曾给自然界产生的各种石油下过定义，但都未被广泛采用。有人将石油称为矿物，也不符合对一种矿物的定义。又由于石油与岩石有关，因而将其列入“矿物资

源”中，常称做“矿物燃料”。总之，石油、油（oil）和天然气只能以化学和物理学的术语来给予定义[3]。

石油和天然气在国民经济中占有极为重要的地位，是非常宝贵的燃料、润滑油料和化工原料，目前已能从中提炼出 3000 余种产品。由于油、气具有热值高、污染小、运输方便等优点，因而在能源消费结构中，世界主要工业发达国家均在 60%以上，而中国仅为 20%（煤炭占到 76%）[4]，差距相当大。

中国是世界上最早发现、开采和利用石油和天然气的国家之一。早在公元前 220 年，四川人民已用顿钻凿成天然气井[2]，1770 年在那里钻成井深 560m 的天然气井，1835 年已能钻达井深 1000m，并凿开深部气层，发生强烈井喷，日产气约 $20\times10^4m^3$。该地区所采出的天然气对制盐业的发展起了极其重要的作用[5]。

从 19 世纪后半叶起，俄国于 1848 年在比比-埃巴特，美国于 1859 年在宾夕法尼亚相继钻成各自的第一口产油井后[2]，全世界大约已钻了 360 万口井，其中美国就钻了 280 万口井。共发现 41164 个油田，原始可采储量 192Gt；发现天然气田 26556 个，原始可采储量 $144\times10^{12}m^3$。目前已发现的最深产油层为 6138～6172m（中巴库岸外的布拉莫尔油田），最深的产气层为 7663～8082m（密勒氏牧场气田），但全世界已发现的石油储量中，有 90%的深度是小于 3000m[3]。

世界油气资源的分布极不均衡，在已发现的油田中，按可采储量划分：储量在 68.5Mt 以上的巨型油田有 370 个（其中，储量在 685Mt 以上的超巨型油田有 42 个），储量为 142.6Gt，占世界总储量的 74%；储量在 13.70Mt 以上的大油田有 1331 个，加之上述 370 个巨型油田，总储量达到 180.0Gt，即约 4%的油田，控制了世界总储量的 94%[6]。中国的情况亦如此，在已发现的 412 个油田中，属超巨型油田的有 1 个（大庆油田），属巨型油田的共 8 个，两类可采储量占全国总储量的 57.4%，如加上可采量为 6.85～68.5Mt 的 83 个油田，其储量则占全国总可采储量的 89%。

在地域分布上，全世界剩余探明可采石油储量中的 66.3%集中在中东地区，其中沙特阿拉伯就有 35.3Gt，占中东地区的 38.9%，占世界的 25.8%，居世界第一位。美洲的美国、墨西哥、委内瑞拉等 3 国占世界储量的 13.7%，欧洲的前苏联、挪威和英国占 6.8%，亚太地区的中国、印度尼西亚和印度占 4.3%，非洲的阿尔及利亚、利比亚和尼日利亚占 4.9%[7]。

全世界共有 84 个国家或地区生产原油，1994 年产出原油 3021Mt，其中年产 100Mt 以上的国家共 9 个，依次为：沙特阿拉伯、独联体、美国、伊朗、中国、墨西哥、英国、挪威和委内瑞拉，其产量共 1890Mt，占世界总产量的 62.82%[8]。

中国的石油工业自 1949 年共和国成立后，有了迅猛的发展。1949 年原油产量仅 120kt，到 1978 年突破了 100Mt，至 1992 年达到 140Mt，跃居世界第 5 位，堪称世界产油大国之一。天然气产量在 1957 年以前微不足道，1978 年达到年产 $137\times10^8m^3$，居世界第 13 位，1992 年产量为 $157\times10^8m^3$，居世界第 20 位，表明中国天然气工业落后于世界发展水平。

世界石油工业发展经历了 19 世纪后半叶的“煤油时代”，20 世纪 40 年代前的“汽油时代”和其后的“燃料及化工原料时代”，给人类的进步和生活的改善创造了前所未有的新里程。1994 年第 14 届世界石油大会发表的 1992 年世界油气资源情况见表 1[9]。

表 1　1992 年世界油气资源情况

资　源	年产量	累计产量	剩余可采储量	待发现资源量	最终可采资源量
石油，Gt	3.04	95.7	151.1	64.5	311.3
天然气，$10^{12}m^3$	2.11	94.6	145.5	132.6	327.7

由表可知，世界油气资源仍具有相当大的潜力。但现有油气资源分布的不均衡性，使世界石油的供应更加依赖少数产油大国，以及由此而引发的各种矛盾也是难于避免的。

2. 石油的组成

就国内外目前的研究结果和勘探实践来说，石油在地球碳循环系统中主要是有机成因的天然有机可燃矿物。在自然界它们以气态、液态或固态存在于地下多孔的储集岩中，主要是由烃类组成的非常复杂的混合物。烃类是完全由碳和氢两种元素组成的化合物。除烃类之外，石油根据其成因的不同、成熟度的差异，还含有多少不等的非烃化合物。非烃化合物主要是含氧、氮、硫等杂原子的有机化合物，其中还有相当一部分是至今人们还认识不清也没有准确定出结构的复杂大分子化合物。此外，石油中还含有极少量的金属有机化合物和无机化合物。

依据其存在相态的不同，石油大致分为天然气、原油和天然沥青。天然气是在常温常压下以气态存在的一种石油，它们在地下储层的温度、压力条件下，既可能以气相存在，也可能以液相存在，还可能溶解于液相石油之中。原油是指无论在地下储层的温度压力条件下，还是在常温常压条件下都以液相存在的石油，其粘度＜10 Pa·s。天然沥青则是在矿床中以固相或半固相存在的石油，在矿床温度和常压下其粘度＞10Pa·s。

2.1. 天然气的组成

天然气按其组成可分为常规天然气和非常规天然气。常规天然气是指以烃类气体为主要成分的天然气，而

非常规天然气是那些以其他气体为主要成分的天然气。按成因天然气又可分为有机成因气和无机成因气。

2.1.1. 有机成因气

有机成因气泛指那些由沉积岩中各种类型沉积有机质或已成藏的有机可燃矿产（煤或石油）生成的天然气，以烃类为其主要组成，所以也即为常规天然气。有机成因气按其生成的有机质类型和成熟度又可分为几种亚类。

(1) 油型气 也称腐泥型天然气，简称腐泥气。它是由腐泥型（I型）干酪根或含腐殖的腐泥型（I_2型或I_1型）干酪根演化至成熟阶段（包括高熟阶段），在生成液态石油(包括凝析油)的同时而生成的以气态烃为主的天然气，所以也为原油伴生气。在地下多以溶解于原油中和(或)以油顶气形式聚集于油气藏中，少数情况以纯气藏形式存在。正是由于其生成母质和存在形式的特征，油型气的组成虽以甲烷（CH_4）为主，但重烃（$\geqslant C_2$的烃类）含量较高，均超过5%，称为“湿气”；凝析油伴生气中的重烃含量可达20%～25%，甚至可达40%～50%。天然气中重烃含量通常指C_2～C_5烷烃的相对百分含量，但实际上这些天然气中还溶解有一定量的碳数更高的液态烃，不过碳数越高的烃类其含量就越少。近来的分析和研究说明，油型气中还能检测出分子量较高的C_{30}左右生物标记化合物（甾烷和萜烷），并且用作气源对比研究的工具之一。

油型气中烷烃碳同位素组成特征是：甲烷的$\delta^{13}C_1$分布在－6.5%～－3.0%之间，中国的主要分布在－5.5%～－3.5%之间。不同的研究者都发现油型气中甲烷碳同位素组成特征是随成熟度（通常用镜质体反射率R_o来度量）的增大而变重（即富集^{13}C）。如1990年戴金星等人根据中国主要含油气盆地中252个原生油型气$\delta^{13}C$资料得出的油型气的$\delta^{13}C_1$值与R_o的回归关系为[10]：

$$\delta^{13}C_1 \approx 15.8\lg R_o - 42.2 \quad (1)$$

W. J. Stahl 和 B. D. Carey 对西北欧和北美的油型天然气研究的结果是：

$$\delta^{13}C_1 \approx 17\lg R_o - 42 \quad (2)$$

同时，几乎多数研究者都发现，有机成因的同源同期的甲烷及其同系物的$\delta^{13}C$值随分子中碳数增加而增大：

$$\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4 \quad (3)$$

当腐泥型干酪根或已成藏的石油进入过成熟阶段，它们还会生成油型裂解气。这种气的组成以甲烷为主，明显地重烃含量极少（<2%），其中甲烷碳同位素组成偏重，一般约介于－4.0%～－3.0%，同时甲烷及其同系物的$\delta^{13}C$值仍遵从式（3）的关系。

(2) 煤型气 也称腐殖型天然气，简称腐殖气，由腐殖型（III型）或含腐泥的腐殖型（II_2型）干酪根或由煤经热演化成熟后，在生成少量液态石油的同时生成大量气态烃为主的天然气。这种天然气组成虽比油型气干些，即重烃含量稍少些，但仍在3%以上，且多在5%以上。它与油型气的最大区别是烷烃中相对富集^{13}C，$\delta^{13}C_1$值一般为－4.2%～－2.0%，且多数高于－3.5%。由于乙烷的碳同位素组成具较强的稳定性和母质类型继承性，所以常用以区分油型气和煤型气：当$\delta^{13}C_2 > -2.7\%$，为煤型气；当$\delta^{13}C_2 < -2.8\%$时为油型气。同源同期煤型气中甲烷及其同系物的碳同位素组成也服从式(3)的规律，同时又比油型气的对应组分重，即同成熟度条件下有：

$$\begin{array}{ll} \text{油型气} & \delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4 \\ & \wedge \quad \wedge \quad \wedge \quad \wedge \\ \text{煤型气} & \delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4 \end{array} \quad (4)$$

煤型气中甲烷碳同位素组成随成熟度(R_o)的变化较大。戴金星等人对中国煤型气研究总结的规律为：

$$\delta^{13}C_1 \approx 14.1\lg R_o - 34.4 \quad (5)$$

W. J. Stahl 和 B. D. Carey 对西北欧和北美天然气中煤型气的研究结果为：

$$\delta^{13}C_1 \approx 14\lg R_o - 28 \quad (6)$$

G. E. Claypool 在研究了北美天然气$\delta^{13}C_1$-R_o关系后，提出了煤型气的回归方程为：

$$\delta^{13}C_1 \approx 15\lg R_o - 35 \quad (7)$$

戴金星等还提出煤型裂解气(过熟阶段煤型气)的组分中甲烷占绝对优势，重烃气含量极少(<2%)，同时$\delta^{13}C$偏重，约为－3.5%～－2.0%。

(3) 生物气 也称细菌气或生物化学气，是沉积有机质（包括现代沉积有机质）在成岩阶段早期经厌氧细菌的生物化学降解作用而生成的天然气。生物气以高甲烷含量和贫^{13}C为特征，其甲烷含量常≥97%，典型的生物气应是干气，重烃含量应<0.5%；甲烷的碳同位素组成中富集^{12}C，$\delta^{13}C_1$一般分布在－8.5%～－5.5%之间，这也是生物气识别的良好参数和指标。

2.1.2. 无机成因气

无机成因气泛指非有机成因的其他所有的天然气，包括宇宙气、幔源气、岩浆岩气、变质岩气、无机盐类分解气等，也称非常规天然气。正因为无机成因气来源广泛，成因复杂且多与地球深处地幔和岩浆活动有关，并且全球发现的典型无机气藏不多，所以对其研究程度较差。

但粗略地讲，无机成因气多属干气，或以甲烷为主，或以二氧化碳和氮气为主，同时还含有视成因不同而量不等的氦气、硫化氢、氢气等。如以甲烷为主的无机成因气，据文献［10］报道，其甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值随烷烃气分子中碳数增加而减小，即：

$$\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3 \qquad (8)$$

2.2. 原油和沥青的组成

原油组成以烃类为主，还有含氧、氮、硫原子的和大分子量的极性有机化合物，所以原油中最主要的 5 种元素是碳、氢、氧、氮、硫，其中碳占 83%～87%，氢占 11%～14%，另 3 种元素含量都很少，一般占 0.5%～5%，个别海相石油中硫含量较高，甚至高达 3%～5%。

从应用上讲，尤其是石油地球化学，人们更关心原油中化合物类型的组成，即族组成。原油的族组成包括饱和烃、芳烃、胶质和沥青质等 4 个馏分，饱和烃和芳烃均属烃类化合物，胶质和沥青质属非烃化合物。它们在含杂原子的量、分子量（分子的大小）、芳香性和分子的极性上各不相同。也正是利用了这 4 种族组分的性质差异，分析上通过硅胶和氧化铝层析柱或液相色谱法，用不同极性试剂作淋洗剂或流动相，将它们彼此分开。图 1 为原油的分析流程。

为了使此分析的族组成数据在研究中有可比性，通常族组成分析使用的是原油中沸点高于 200℃或 210℃的馏分。当然，这样的分析结果就不包括主要由烃类尤其是饱和烃组成的轻馏分（$\leqslant C_{14}$的化合物）。表 2 列出了一些原油族组成分析的统计结果。

表 2　原油的族组分组成（沸点高于 210℃馏分），%（重量）
（法国石油研究院分析）

组　分	可正常生产的原油 517 （样品数）	包括焦油的全部原油 636 （样品数）	分散沥青 1057 （样品数）
饱和烃	57.2	53.7	29.2
芳香烃	28.6	28.2	19.7
胶质＋沥青质	14.2	18.5	51.1
芳香硫(占芳烃馏分的%)	2.07		1.86

注：表中的数据均为平均值。

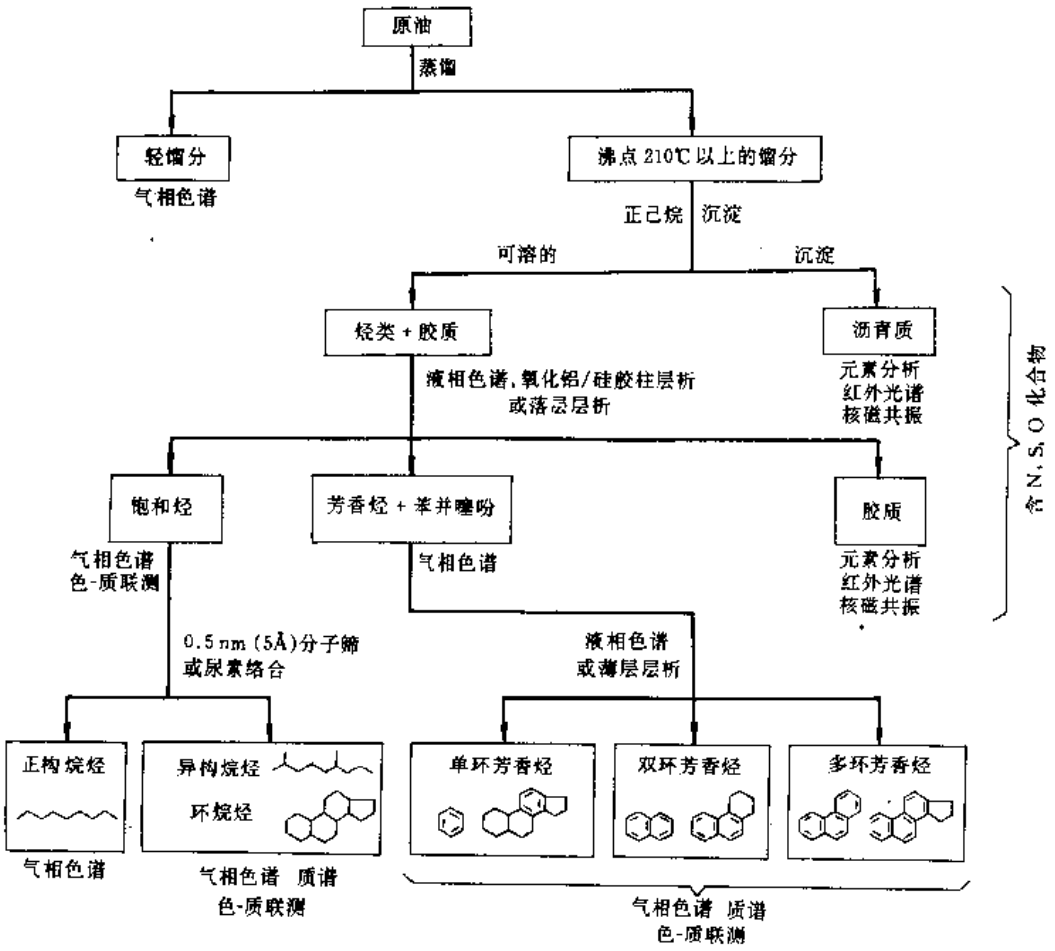


图 1　原油的分析流程

2.2.1. 饱和烃

原油中的饱和烃又分为正构烷烃（石蜡烃）、异构链烷烃和环烷烃，通过高分辨的毛细管柱气相色谱和色谱-质谱联用分析，可以把它们的大部分和主要组成部分逐一分离和（或）鉴定出来。图2至图4分别是原油饱和烃中有代表性的化合物结构式和气相色谱及色质谱图。正常的成熟原油中，石蜡烃是最主要的组成部分，而且成熟度越高所占比例就越大，对于非海相原油尤其明显。通常石蜡烃占原油的15%～20%，占饱和烃的60%～80%，最高可达95%以上。未成熟、低成熟原油和遭水洗或生物降解的原油中，不但非烃馏分较多，而且饱和烃中石蜡烃含量减少，甚至极少，相应地异构烷烃和环烷烃含量增多。

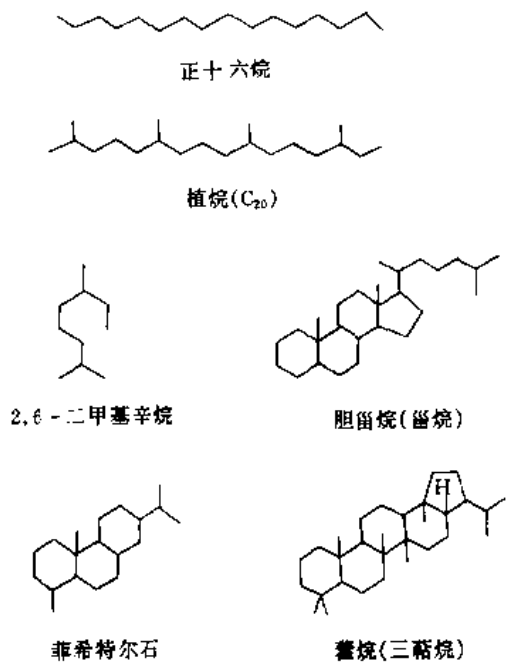


图2 原油中一些典型饱和烃类分子结构式

（1）石蜡烃 原油中的正构烷烃包括C_1～C_{40}的各种直链烷烃。现已在中国的一些高蜡原油中检出C_{60}左右的正烷烃。实际上原油中的石蜡烃是指那些C_{12}以上的正烷烃。C_{20}以上高分子量的正构烃含量影响着原油的浊点、凝点，关系到原油的采收和炼制工艺。地球化学工作者也关心原油中正烷烃的分布特征，因为它们的碳数分布范围和奇偶碳数的优势，反映着石油的成因母质分类、沉积环境和成熟度，而这些地球化学评价都与石油勘探密切相关（见4. 原油的评价）。

（2）异构烷烃 原油和沥青中的异构链烷烃大致分为两类：一类是碳数少于10个的支链烷烃，如2-甲基己烷、3-甲基己烷、2-甲基庚烷、2-甲基-3-乙基庚烷，其浓度有时可达原油的1%；另一类是碳数超过10个的萜烷，即类异戊二烯烷烃，其碳骨架是由异戊间二烯单元按头-尾、尾-尾、头-头的顺序连接构成的，如法呢烷(C_{15})、姥鲛烷(C_{19})、植烷(C_{20})、角鲨烷(C_{30})、番茄红烷(C_{40})等，其中原油中最常见的是C_{20}以下的类异戊二烯烃类，浓度最高的是姥鲛烷和植烷。

（3）环烷烃 环己烷、环戊烷和它们的烷基衍生物是石油中含量最多，也最常见的环烷烃。除单环的环烷烃外，石油中还含有两环、三环、四环和五环的多环环烷烃，都是稠环烃类，两环的具有萘的碳骨架，三环的有菲的碳骨架，四环的多有甾类的碳骨架，五环的有藿烷等萜类

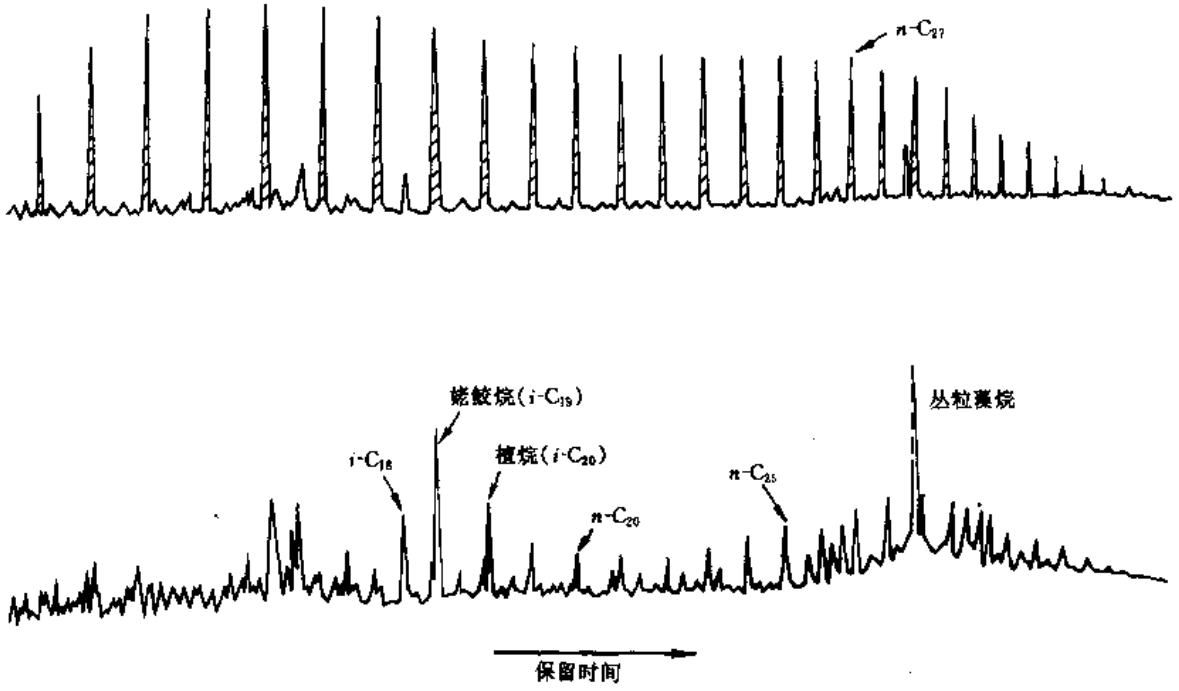


图3 两个苏门答腊原油样的毛细管气相色谱图

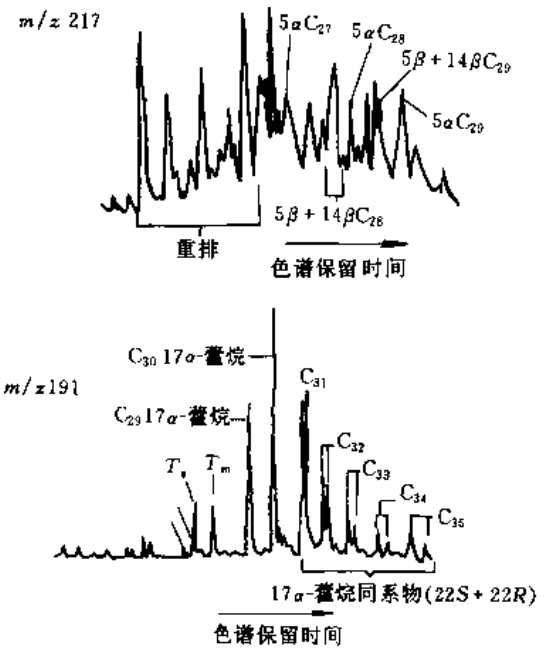


图 4　原油中检测甾烷的 $m/z217$ 色质谱图和检测多环萜烷 $m/z191$ 色质谱图

的碳骨架。由于成因母质和成熟度的差异，不同环数的环烷烃的相对丰度会有变化。在碳数大于 10 的环烷烃中，海相原油或成熟石油，凝析油或轻质油含有较多一环、二环、三环的烷基环烷烃，一、二环可达 50%以上，三环可达 20%；未熟或低熟石油，尤其是陆相的，含有较多的四、五环的烷基环烷烃，最多可达 25%～50%。

(4) 生物标记化合物　也称生物标志物，是指石油、油页岩、煤和沉积有机物中来源于生物活体，在成岩演化中具有一定稳定性，基本保持了原始生物化学组分碳骨架的有机化合物，既可以是酸、醇等具官能团的有机化合物，也可以是烃类，但在正常石油中主要以饱和烃形式存在。狭义的生物标记烃类是特指某些环烷烃，如两环的倍半萜补身烷 (drimane)、β-胡萝卜烷，三环二萜海松烷 (pimarane)、松香烷 (pinoline)，四环的如孕甾烷 (C_{21})、C_{27}～C_{29}的胆甾烷、麦角甾烷、豆 (谷) 甾烷及其立体异构体，五环三萜类如 C_{27}～C_{35}的藿烷及其立体异构体、γ-蜡烷、奥利烷等，都是石油中很常见的生物标记烃。广义的生物标记烃还包括具奇偶优势的正构烷烃和姥鲛烷、植烷等类异戊二烯烃类。

2.2.2.　芳香烃[11]

原油中的芳香烃主要有苯、萘、菲、蒽、芘、苝和它们的烷基取代衍生物，取代基碳链一般不长，但取代基较多。从丰度上讲，取代芳烃比其母体化合物要多。苯、萘、菲及其衍生物在芳烃馏分中所占比例最高，据 Tissot 和 Welte 统计，约占 70%左右，而蒽以上稠环芳烃及其衍生物仅占芳烃馏分的 10%以下。

芳烃馏分中另一类化合物是部分环芳构化了的稠环烃，如芳香甾、芳香藿，它们多是生物标记化合物成岩演化的产物。当然，所有稠环均芳构化的生物标记烃也有，如蒽烯等。

按石油族组成分析的方法分离出的芳烃馏分中，还会含有相当量的杂环化合物，其中最主要的是噻吩及其稠合芳烃衍生物等含硫有机化合物。它们是石油中最重要的含硫化合物。

2.2.3.　胶　质[11]

原油的胶质馏分多为棕黄色到黑色的粘稠状液体。胶质和沥青质都是原油中的非烃组分，所不同的是胶质的分子量较小，多数不超过 1000，同时所含氧、氮、硫等杂原子略少些。除了高分子量的复杂大分子外，胶质中还含有一些游离的酯、酮、酸、醇等含氧化合物，硫醇、硫醚等含硫化合物，以及吡啶、喹啉、咔唑等含氮化合物。其中含氧化合物是最主要的，它们往往是石油烃的生源化合物或向烃类转化的中间产物，所以在未成熟-低成熟石油中是常见的组分。

胶质中最重要的含氧化合物是有机酸。有机酸中最主要的又是正构饱和一元脂肪酸，其碳数分布范围与原油中正构烷烃的相当，并且具有偶碳数优势。此外，还有一些类异戊二烯酸、胆烷酸和藿烷酸等环烷酸。除有机酸外，胶质中还有一定量的酯、醇、酮，碳数分布特征与脂肪酸相仿。芳香结构的含氧化合物主要是酚类，呋喃衍生物则不多。

噻吩衍生物等含硫化合物除与芳烃一起分离大部分外，也有相当部分存在于胶质馏分中。它们往往与其他分子 (如酸、醇、酯等) 通过分子间的作用力、氢键甚至更强的化学键结合成大分子复杂化合物。

2.2.4.　沥青质

沥青质是原油和沥青中比胶质的分子量更大，含氧、氮、硫等杂原子更多，极性更强的非烃化合物。在常温常压下呈具金属光泽的黑褐色和黑色的固体，可溶于氯仿等极性溶剂，但不溶于石油醚、正己烷等非极性有机溶剂。纯净的沥青质是不含游离的中、低分子量的酸、酚、醇等化合物，这些化合物已经较牢固地键合于 (聚合于) 母体分子之中。沥青质在热作用下或热演化中会进一步缩聚，同时释放出烃类或其他简单非烃化合物。

2.3.　有机金属化合物

原油和沥青中含有十几种金属，但主要是钒和镍。不同成因不同成熟度的石油中钒、镍等金属的含量变化很大，从百万分之一到千分之几不等。它们主要存在于胶质和沥青质中，以复杂的有机金属化合物形式存在。目前人

们了解比较清楚的是卟啉，尤其是钒卟啉和镍卟啉。它们是较典型的有机金属络合物，多与芳烃一起馏出而存在于芳烃馏分中。

3. 石油的分类

对石油进行分类，是为了使用、处理和研究的方便。因此，目的不同就导致了不同的分类方法。炼制工作者比较注重馏分的性质，而地质和地球化学工作者则比较注意石油的化学组成和结构。这里介绍的石油分类则侧重于地球化学方面。

3.1. 原油的分类

在石油地质和地球化学领域，由于应用的着眼点不同也有几种不同的分类方法。常用的有：按沉积相分类的海相油和陆相油（非海相油）；按成熟度划分的未熟油、低熟油、成熟油和高熟油；按化学组成划分的石蜡基（型）原油、环烷基（型）原油和芳香基（型）原油。

3.1.1. 原油的沉积相分类

原油的沉积相分类，不是指原油储集层的沉积相是海相还是陆相，而是指原油的源岩的沉积属性。一般说来，油源岩是海相沉积建造的，其所生成的原油就是海相原油；陆相原油（非海相，包括陆相和湖相）亦然。然而，以石油地球化学的严格说法，海相油和陆相油的区分还不在于油源岩的沉积相，而在于生油母质的生源化合物是来自海生的（因而是海相沉积的），还是来自陆生高等动植物的。这是因为某些优质油源岩尽管就其沉积相而言应属海相，但其中主要的沉积有机质却源于陆生高等植物，所以确切地讲它生成的油应属陆相油。这种情况对在浅海大陆架和三角洲沉积的生油岩是相当普遍的。

一般说来，海相原油高含硫（1%～3%），低含蜡（<8%），芳香烃和环烷烃的含量也相对较高，生物标记化合物组成比较简单，主要是常见的甾烷（多数具有C_{27}甾烷优势和藿烷系列）；陆相原油则以低含硫（<1%）、高含蜡（>8%）为特征，芳香烃和环烷烃的含量较少，生物标记化合物中除常见的甾藿类之外，往往还可检出丰度不等的奥利烷、羽扇烷、海松烷、扁枝烷等典型的陆相生物标记化合物。

3.1.2. 原油的成熟度分类[12]

按原油的成熟度对原油进行分类，对石油勘探很有实际意义。用以衡量原油成熟度的标尺很多，它们也有不同的灵敏度区间，但能够较方便较成功地用于分类的还是甾烷的立体异构化参数，主要是具有5α，14α，17α构型的C_{29}甾烷的20S/（20R+20S）异构体丰度之比。当该比值小于0.25时，为未熟油；该比值大于0.40的原油属成熟油；该比值介于两者之间的为低熟油。

未熟原油是沉积有机质在深埋演化的成岩作用阶段（镜质体反射率R_o≤0.5%）中生成并聚集成藏的原油。其源岩多为咸水沉积，往往与盐岩、膏盐岩、碳酸盐岩有关。未熟原油除其中生物标记化合物的立体异构化程度较低外，多富含胶质、沥青质，因而密度较高、粘度较大；正构烷烃还保留一定的奇或偶碳数优势，CPI（carbon preference index）>1.2（对于泥岩）或<1.0（对于强还原环境的膏盐或碳酸盐岩）；饱和烃中类异戊二烯烃类和环烷烃类相对于正构烃的丰度较高；成熟度更低的原油中还能检出少量的环烯烃。

成熟原油即一般的正常原油，是沉积有机质在热演化的深成作用（catagenesis）阶段早-中期（R_o=0.7%～1.3%）主要由干酪根的热降解作用而生成的原油。世界上大部分原油是成熟原油，对原油性质、组成的大量统计资料反映的都是正常成熟原油的情况。

高成熟原油也是一种正常原油，但密度低，粘度低，胶质和沥青质的含量很小，主要由烃类组成，烃类以中低分子量、短碳链的为主，且单环和双环的环烷烃较多。高熟原油是在深成作用后期（R_o=1.3%～2.0%）生成的，既有干酪根降解的直接产物，也有成熟原油进一步热裂解的产物。它们在地下与湿气相伴生，多数为凝析油。

3.1.3. 原油的化学组成分类

这种分类方法既可用于原油炼制方面的评价，也可应用于石油地球化学评价。

美国矿产局（U. S. Bureau of Mines）的Smith及Lane和Garton建立一种以蒸馏和两个关键馏分（key fraction）的密度为基础的分类方法。这个方法影响很广并在炼制部门沿用至今。他们把原油分成9类，见表3。显然，由于原油组成的复杂性和多变性，这种分类方法在原油组成和两馏分密度之间建立的联系使人感到含糊

表3 原油的分类（美国矿务局分类法）(·)

原油类别	轻馏分（250～275℃，101.3kPa）		重馏分①（275～300℃，5.33kPa）	
	API度	馏分类别	API度	馏分类别
石蜡基	≥40.0	石蜡基	≥30.0	石蜡基
石蜡-中间基	≥40.0	石蜡基	20.1～29.9	中间基
中间-石蜡基	33.1～39.9	中间基	≥30.0	石蜡基
中间基	33.1～39.9	中间基	20.1～29.9	中间基
中间-环烷基	33.1～39.9	中间基	≤20.0	环烷基
环烷-中间基	≤33.0	环烷基	20.1～29.9	中间基
环烷基	≤33.0	环烷基	≤20.0	环烷基
石蜡-环烷基	≥40.0	石蜡基	≤20.0	环烷基
环烷-石蜡基	≤33.0	环烷基	≥30.0	石蜡基

① 相当于常压下的395～425℃或1.33kPa(10mmHg)残压下的240～265℃。

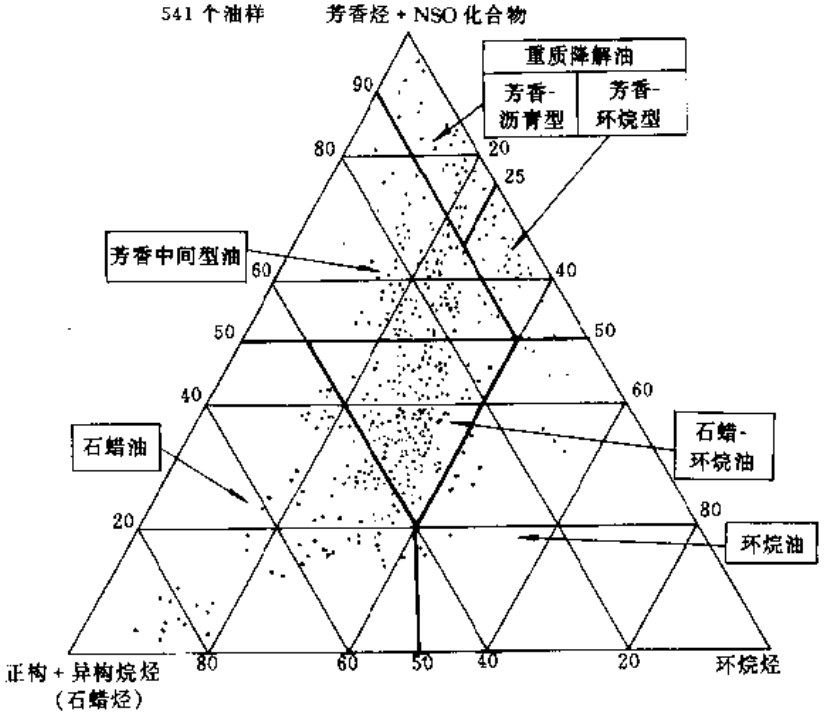


图 5　原油的化学组成分类三角图(表 4 图示)

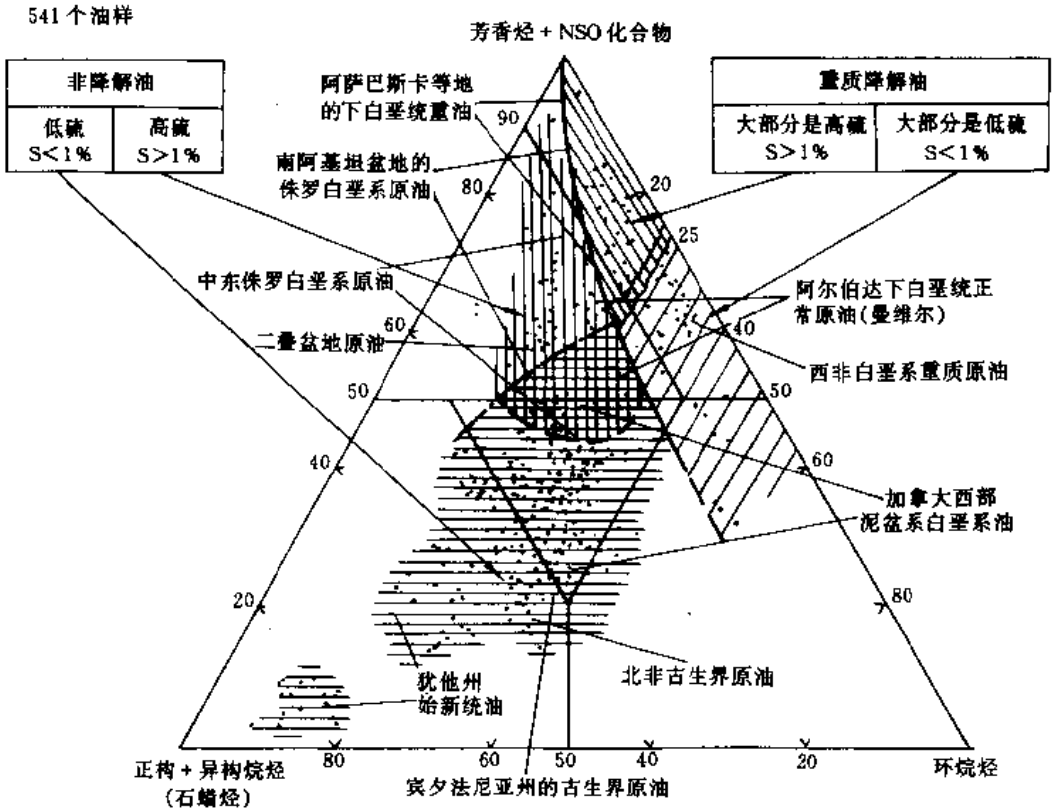


图 6　表示高硫原油和低硫原油分布的分类三角图

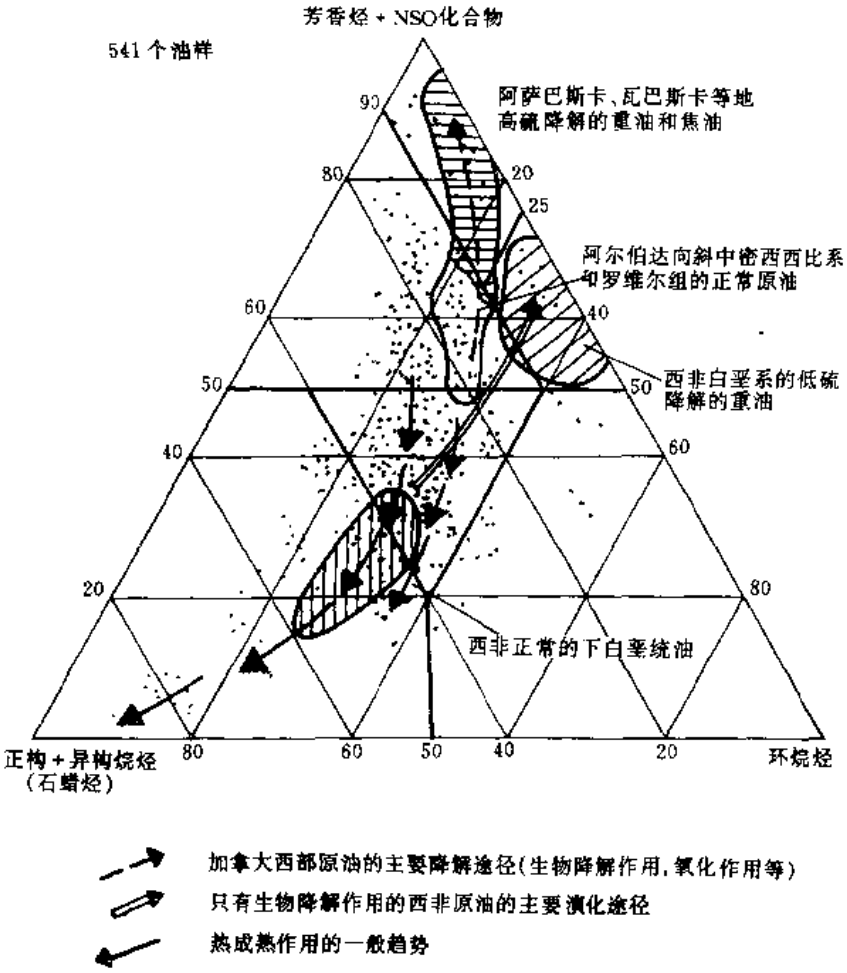


图7 表示原油热成熟作用和蚀变作用主要趋势的三角图

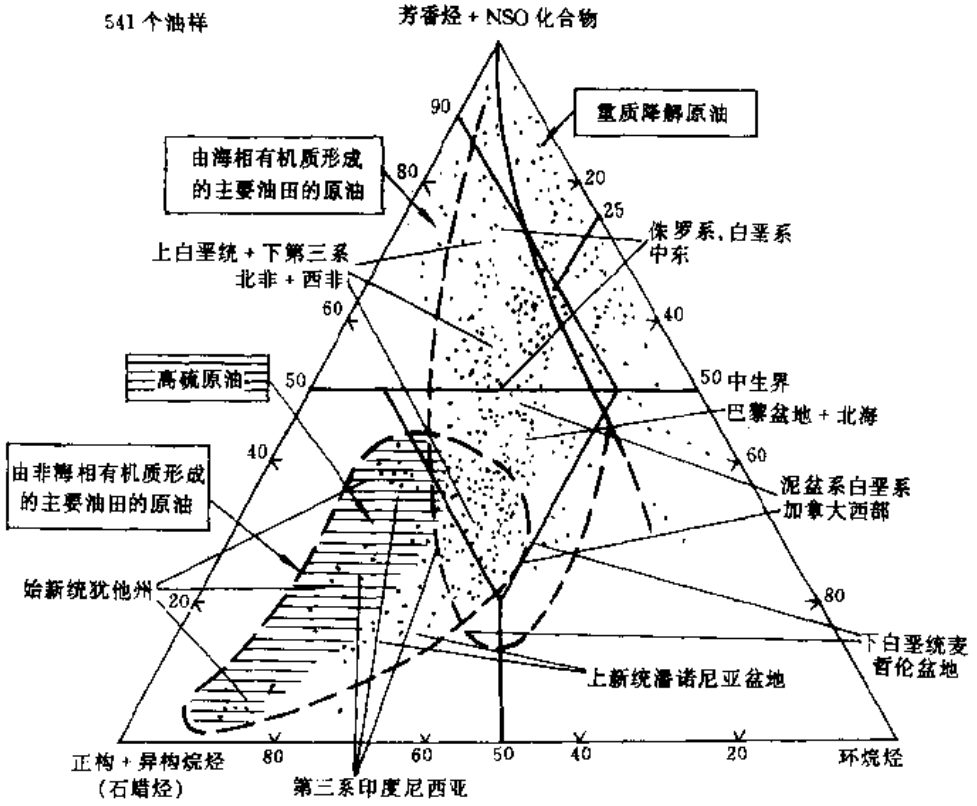


图8 原油组分三角图，表明海相和陆相成因的主要油田中原油的分布

表 4　原油的分类（据 Tissot 和 Welte）（二）

原油中组分的浓度 >210℃			原油类型	原油中硫的含量（近似值）	每类中样品的数目（总数=514）
S>50% AA<50%	P>N 且 P>40%		石蜡型原油	<1%	100
	P≤40%且 N≤40%		石蜡-环烷型原油		217
	N>P 且 N>40%		环烷型原油		21
S≤50% AA≥50%	P>10%		芳香-中间型原油	>1%	126
	P≤10%	N≤25%	芳香-沥青型原油		41
		N≥25%	芳香-环烷型原油	一般 S<1%	36

注：S 代表饱和烃；AA 代表芳香烃＋胶质＋沥青质；P 代表石蜡烃；N 代表环烷烃。

不清。

1984 年 Tissot 和 Welte 提出一种主要应用于石油地球化学界的分类方法，见表 4[10]。

这种方法主要根据的是常压下 210℃以上馏分中链烷烃、环烷烃、芳香烃、胶质和沥青质的相对含量，同时也考虑到原油的硫含量。他们把原油分成 6 种类型，具体分类方法和依据见表 4 和图 5、图 6。

这种分类方法的优点是可以反映出一定的地球化学信息，反映出不同类型原油之间的演化和成因联系（图 7、图 8）。正常的未经蚀变的原油主要有 3 类：① 石蜡型原油，主要含正构和异构的链烷烃，含硫量多<1%；② 石蜡-环烷型原油，既含链烷烃也含有相当量的环烷烃，硫含量也<1%；③芳香-中间型原油，硫含量通常>1%。

4. 原油的评价

原油的评价是根据原油的性质和组成特征对原油进行分类。由于分类的目的不同，评价的方法和内容自然不同。为原油的加工、处理服务的，称原油炼制评价，亦即通常意义的评价；以石油勘探、开发生产为目的的，称原油的地球化学评价。

4.1. 原油炼制评价

不同性质的原油应采用不同的加工炼制方法，以生产适当的产品，使原油得到合理的利用。因此，原油在加工炼制前需经一系列分析试验。通常这项工作就称为原油的评价，或原油炼制评价。

常规的原油评价包括原油性质分析，原油实沸点蒸馏、馏分油及渣油的性质分析，详细的原油评价还包括馏分油和渣油的烃类分析，≤C_7 的单体烃组成分析，单体正构烷烃分析等。根据研究和生产的不同要求，评价的内容和深度会有所差别。

4.1.1. 原油性质分析

用于原油评价和原油性质分析项目见表 5。

表 5　原油的性质分析

项　目	方　法	项　目	方　法
API 度	GB 1885—83	灰分	GB 2538—81
密度①	GB 2538—81	酸值	GB 7304—87
运动粘度	GB 2538—81	碳	SY 5122—86
凝点	GB 2538—81	氢	SY 5122—86
倾点	GB 3535—83	硫含量	X 光荧光法
蜡含量	吸附法，蒸馏法	氮含量	SY 5122—86
沥青质	SY 5119—86	镍含量	原子吸收法，等离子发射光谱法
胶质	SY 5119—86		
残碳	GB 2538—81	钒含量	原子吸收法，等离子发射光谱法
水分	GB 2538—81		
盐含量	GB 6532—86	馏程	GB 2538—81
闪点	GB 267—77		

① 对于凝点高的原油，常在 50℃时测定密度，再换算成 20℃时的液体密度。

这些分析项目中，密度是原油最重要的性质之一，密度（20℃）>0.93g/cm³ 的即 API 度<20 的原油一般称为重油。原油的硫含量因对炼油工艺和产品质量影响较大，所以也是非常重要的一项。中国的大部分石油为陆相油，一般含蜡量较高，因与原油的利用合理性密切相关，所以原油的含蜡量也很受重视。

原油的分析方法大部分都已有标准，在中国执行的有中国国家标准(GB)和行业标准(SY)，少部分项目虽尚无标准，但也已形成人们基本认同的方法。有些项目的不同方法之间有一定的换算关系，例如对残渣油的含蜡量分析，吸附法与蒸馏法的结果之间大致存在如下关系：

$$W_D = 2 + 1.35 W_H \qquad (9)$$

式中　W_D ——吸附法测得的蜡含量，%(重量)；

W_H ——蒸馏法测得的蜡含量，%(重量)。

表 6 为中国主要原油的一般性质。

表6 中国主要原油的一般性质

项目	大庆	胜利	孤岛	辽河	华北	中原	新疆
取样年份	1979	1975	1983	1986	1979	1983	1982
API度	33.1	24.9	17.0	24.3	27.9	34.8	33.4
密度,g/cm³							
20℃	0.8554	0.9005	0.9495	0.9042	0.8837	0.8466	0.8538
50℃		0.8823	0.9334	0.8866	0.8654		
运动粘度,mm²/s							
50℃	20.19	83.36	333.7	37.26	57.1	10.32	18.80
70℃		25.35(80℃)		17.76	17.4(80℃)		
凝点,℃	30	28	2	21(倾点)	36	33	12
蜡含量,%(重量)	26.2	14.6	4.9	9.9	22.8	19.7	7.2
沥青质,%(重量)	0	<1	2.9	0	<0.1	0	
胶质,%(重量)①	8.9①	19.0①	24.8①	13.7①	22.0②	9.5②	10.6③
残碳,%(重量)	2.9	6.4	7.4	4.8	6.7	3.8	2.6
灰分,%(重量)	0.0027	0.02	0.096	0.01	0.0097		0.014
元素分析,%(重量)							
碳	85.87	86.26	85.12	86.35			86.13
氢	13.73	12.20	11.61	12.90			13.30
硫	0.10	0.80	2.09	0.18	0.31	0.52	0.05
氮	0.16	0.41	0.43	0.31	0.38	0.17	0.13
镍,mg/kg	3.1	26.0	21.1	32.5	15.0	3.3	5.6
钒,mg/kg	0.04	1.0	2.0	0.6	0.7	2.4	0.07
馏程							
初馏点,℃	85	95			85		70
馏出率,%(体积)							
100℃	2.0			2.9②		8.1②	2.5
120℃	4.0	2.0		3.9	1.0	10.0	3.5
140℃	6.0	2.5	2.4②	4.9	3.5	12.5	6.0
160℃	8.5	4.0	3.2	6.3	6.0	14.8	11.0
180℃	10.0	5.5	4.5	7.8	8.5	17.2	13.5
200℃	12.5	7.5	6.1	9.4	10.0	19.4	16.0
220℃	14.0	8.5	7.1	11.4	12.5	22.5	20.3
240℃	16.0	10.5	8.2	13.4	15.0	26.0	23.5
260℃	18.5	12.5	99	16.0	18.5	28.5	27.0
280℃	21.0	14.5	12.1	19.1	22.5	31.3	30.5
300℃	24.0	18.0	14.3	22.1	26.0	35.3	34.5
原油分类	低硫、石蜡基	含硫、中间基	含硫环烷-中间基	低硫、中间基	低硫、石蜡基	含硫、石蜡基	低硫、石蜡-中间基

① 氧化铝吸附法。

② 实沸点蒸馏收率。

③ 硅胶吸附法。

4.1.2. 烃类组成分析

原油评价中的烃类组成分析有 3 种方法，分别在不同层次、不同方面反映出原油中烃类组成。第一种是烃类族组成分析，用质谱法分析出原油中的饱和烃（P）、环烷烃（N）和芳香烃（A）。第二种称结构族组成，这是考虑到某些大分子量烃类的分子中既有饱和环也有芳香环，环还往往带有烷基侧链，难于划分其烃类归属，所以这种族组成是用在各种类型结构（饱和、环和芳构）中碳原子的百分数和平均分子中的环数来表示的，分析采用 *n-d-m*（折射率-密度-平均分子量）法或 NMR 法（核磁共振法）。第三种是单体烃组成，主要用于原油各馏分的分析，对轻汽油馏分用高分辨气相色谱可以分析出其中绝大部分单体烃类，对其他馏分也是用气相色谱法分析出其中正构烷烃的分布。

4.2. 原油的地球化学评价[11~13]

在石油地质勘探中如果在一地区发现了原油、油苗或其他油气显示，都要对这些原油进行分析解剖、初步分类，其目的要确定原油的成因，进而通过较精细的油源对比确定该原油与已发现原油的亲缘关系，确定油源层，为盆地评价、区域评价和勘探决策服务。

原油的分析包括一般性质分析和组成分析。一般性质分析的项目和方法与原油炼制评价中的基本相同，但不要求那么多项目，主要项目是密度、凝点、含蜡量、含硫量、胶质和沥青质含量，有时需要分析钒、镍以及其他微量元素的含量。原油的化学组成分析不同于炼制评价，一般按图 1 所示的流程和项目进行。此外还要做全油和 4 个族组成的稳定碳同位素组成分析。近一二年新开发的正构烷烃、类异戊二烯烃类（植烷、姥鲛烷）和甾、萜烷等单体烃和稳定碳同位素组成分析，也时常成为地球化学评价和油源对比的得力工具。

5. 石油储量

石油储量即贮存在地下的原油及天然气数量。由于石油在自然界中，是贮存在地下岩石的孔隙或裂缝中，多以流体状态（气态或液态）存在，地下地质情况极其复杂，流体相态多变。因此，要搞清地下的石油储量，必须取得必要的资料，分阶段认识油藏、计算其储量。石油勘探与开发很大程度上是围绕着储量进行工作的。

由于各国石油勘探开发工作发展的差异，以及经济体制对资源要求的不同，所以石油储量的含义及应用上也有差别，常用的有以下几种。

（1）地质储量　地质储量是指在地层原始条件下，具有产油、气能力的储集层中，贮存石油及天然气的数量。其数量按体积或重量表示，常用单位油为 10^4m^3 或 10^4t，天然气为 10^8m^3。

（2）可采储量　可采储量是在现有技术和经济条件下，具有开采价值，并能获得经济效益，能从储层中采出的那一部分储量。单位与地质储量相同。

（3）剩余可采储量　油气田（藏）经开发后，尚未采出的可采储量，即可采储量与累计产量之差。

从上述概念中可以看出，地质储量与可采储量有密切关系，即地质储量乘以采收率等于可采储量。影响采收率的因素有：油气藏地质特征、流体性质；开采工艺技术；自然地理环境；经济效益等。各个油气田其差别较大。

中国是最早开采油气国家之一，但大规模勘探开发工作，在 1949 年以后，发现的油气田均处在开发阶段，对确定最终采收率的研究还不够，故前一时期使用的石油储量指的是地质储量。以地质储量为分母计算采油、气速度、采出程度。

美国等大多数国家使用的石油储量为可采储量。因真正能作为商品流通，具有经济价值的储量为可采储量。

为了适应社会主义市场经济的需要。石油储量管理从 1979 年开始正逐渐从地质储量过渡到可采储量，以便进一步与国际标准接轨，避免由此引起的差别和麻烦，目前中国正处在同时使用阶段。

5.1. 石油储量分级[14]

由于勘探开发程度不同，油、气田计算的储量其可靠程度有所差别。一般地说勘探程度愈高，储量愈可靠。储量计算贯穿于勘探开发的全过程，开发后期计算的储量，比较符合地下的实际状况。为了对储量的可靠性有比较统一的认识，便于应用，世界各国对石油储量进行了分级分类。从勘探到开发，大致经历了预探、评价钻探和开发 3 个阶段，不同阶段对油气藏的认识不同，根据中国颁布的石油、天然气储量计算规范，将已发现的油气储量按探明程度高低依次分为 3 级，即探明储量、控制储量和预测储量。对于前景很大，但尚未发现油气的地区，估算出的油气量，则为远景资源量。

5.1.1. 探明储量

探明储量是在油气田评价钻探阶段完成后计算的储量。在现代技术和经济条件下，可提供开采并能获得经济效益的可靠储量。探明储量是编制油气田开发方案、进行油气田开发建设投资决策和开发分析的依据。

根据勘探开发程度和油气藏的复杂程度，可将探明储量进一步划分为 3 类。

（1）已开发探明储量（1 类）　油气田通过开发方案的实施，已完成开发钻井和开发设施建设，并已投入开采后计算的储量。这一阶段油藏认识清楚，储量计算的各项参数确定准确，计算的储量落实可靠，是开发分析和生产管理的依据，是各级储量误差分析对比的标准，在开发过程中仍需定期进行复算，其储量误差应＜10%。

(2) 未开发探明储量(II类) 油气藏已完成评价钻探,对油气藏的认识已基本清楚,并取得可靠的储量计算各项参数后所计算的储量。它是编制开发方案和进行开发建设投资决策的依据,其相对误差不得超过±20%。

(3) 基本探明储量(III类) 含油气层系多的复杂断块油气藏、复杂岩性油气藏和复杂裂缝性油气藏。在完成地震详查、精查或三维地震,经评价钻探后,油藏类型、储层岩性已基本认识清楚,储量计算各项参数基本取得,含油面积已基本控制所计算的储量为基本探明储量。它是进行"滚动勘探开发"的依据。由于地质情况复杂,在滚动勘探开发过程中的部分开发井兼有勘探任务,补取缺少的有关资料;经核实后的储量,可直接升为已开发探明储量。基本探明储量的相对误差,应不得超过±30%。

5.1.2. 控制储量

控制储量是在预探井发现工业油气流后,并经少数评价井钻探,证实为油气田,出油气层位、岩性清楚,圈闭形态已经查明,油气藏类型和储层特性、流体分布有了初步了解,并取得储量计算各项参数的必要资料,或邻近地区相同油气藏类型的类比资料,经综合研究后所估算的储量。它可作为进一步评价钻探和长远规划的依据。储量允许误差不应超过±50%。

5.1.3. 预测储量

预测储量是在地震或其他方法确定的圈闭上,经钻探获得工业油气流、油气层或油气显示,按区域地质特征及分析研究结果,按容积法估算的储量。但其油气水分布、储量计算的各项参数尚未取全,仅是根据少量资料,按经验或类比方法确定的。储量误差较大,仅作为进一步钻探和规划的依据。

在已经获得探明储量的构造带内,尚未钻探的圈闭中。经分析研究,其地质条件与探明储量圈闭相同,所估算的储量亦可作为预测储量。

5.1.4. 远景资源量

远景资源量是根据地质、地球物理、地球化学等资料,应用统计或类比方法,估算的油气总量。虽尚未发现,但经钻探可望获得。它只能作为预探或勘探计划和长远规划的依据。按普查勘探程度的差别,可以分为两类。

(1) 潜在资源量 在地面地质、地震普查落实局部构造的基础上,按圈闭法预测的资源量。是根据有关储量的各项资料,对具有含油远景的各个圈闭,逐个逐项分析统计、类比所得出资源量的范围值。

(2) 推测资源量 是根据盆地或凹陷的地面地质资料、初步物探普查资料、参数井的储层物性和生油岩的有机地球化学资料,与区域地质资料、邻区及相同类型沉积盆地类比估算的总资源量。也可建立盆地地质模型,按盆地数值模拟估算可能的资源量。

5.2. 储量计算方法

5.2.1. 地质储量计算方法

国内外地质储量计算的方法很多,最经常应用的为容积法。容积法适用于不同勘探开发阶段、不同油气藏类型,是地质储量计算的主要方法。可按以下公式计算。

(1) 原油地质储量计算公式

$$N=100A\cdot h\cdot\varphi(1-S_{wi})\rho_o/B_{oi} \tag{10}$$

式中 N——原油地质储量,10^4t;
A——含油面积,km^2;
h——油层平均有效厚度,m;
φ——油层平均有效孔隙度;
S_{wi}——油层平均原始含水饱和度;
ρ_o——平均地面原油密度,t/m^3;
B_{oi}——平均原油原始体积系数。

(2) 天然气地质储量计算公式[15]

$$G=0.01A\cdot h\cdot\varphi(1-S_{wi})\frac{T_{sc}\cdot P_i}{P_{sc}\cdot T\cdot Z_i} \tag{11}$$

式中 G——天然气地质储量,10^8m^3;
T——气层温度,K;
T_{sc}——地面标准温度,293K;
P_{sc}——地面标准压力,0.1MPa;
P_i——气藏原始地层压力,MPa;
Z_i——原始气体偏差系数,无因次量。

容积法算准储量的关键是认识清楚油气藏的类型、选择好计算单元、准确确定各项计算参数。根据多年的实践,误差较大的是含油面积和油层平均有效厚度,计算时需慎重对待。

除容积法外,还可应用以下几种方法:① 物质平衡法;② 矿场不稳定试井法;③ 统计模拟法;④ 水驱特征曲线法;⑤ 产量递减法。

以上各种方法的选用,应根据油气藏类型、勘探开发程度和取得的资料确定。物质平衡法是根据生产动态资料计算储量的一种方法。适用于油气藏开采后,压力降落在1MPa以上,采出程度在10%以上时;产量递减法适用于油气藏开发后期,产量递减阶段;水驱特征曲线法适用于开发中后期含水>50%以上;矿场不稳定试井法和统计模拟法适用于勘探初期,钻井少的情况下应用,此法只能作为方法的补充与参考,不能单独作为探明储量上报的依据。

5.2.2. 可采储量计算方法[16]

(1) 计算公式 可采储量为地质储量与采收率的乘

积。可表示为：

$$N_R = N \times E_R \tag{12}$$

式中 N_R——可采储量，10^4t；

N——地质储量，10^4t；

E_R——采收率，%。

(2) 采收率确定方法 采收率确定方法很多，但要准确确定较难。可根据油气藏类型及勘探开发程度，采用不同的方法。常用方法如下。

a. 类比法 根据各油区开采情况、建立采收率类比标准序列，与标准序列类比确定采收率。不同类型油藏采收率经验值一般为：水压驱动30%～50%；气顶驱动20%～40%；溶解气驱动10%～20%。

b. 经验公式法[17] 应用数理统计原理，根据影响采收率的主要因素，按多元回归方程统计采收率的经验公式。根据中国150个水驱砂岩油藏资料统计结果，采收率相关经验公式如下：

$$E_R = 5.8419 + 8.4612\lg\frac{K}{\mu_o} + 0.346\varphi + 0.3871S \tag{13}$$

式中 E_R——采收率，%；

K——平均空气渗透率，md（1md=9.86923×$10^{-4}\mu m^2$）；

μ_o——地层原油粘度，mPa·s；

φ——有效孔隙度，%；

S——井网密度，口/km^2。

c. 水驱曲线法 水驱油藏的开发资料表明，当含水达到50%以上，油藏的累计产水量与累计产油量在半对数坐标上存在良好的直线关系，利用这一关系可以预测不同含水率时油藏的可采储量。根据开采经济界线，可以确定最高允许含水率及相应的采收率。

d. 产量递减曲线法 当油藏开采到一定程度后，产量开始递减，其递减与时间服从一定的变化规律（指数递减、双曲线递减、调和递减等），利用这些递减规律，可以预测达到经济界线内的累计产油量，计算相应的采收率。

5.3. 储量评价[14,15]

油气储量评价除根据油气性质评价外，还可按产能、丰度、规模、埋藏深度等进行综合评价，以衡量勘探经济效果和指导合理开发利用储量。一般采用如下指标及标准。

5.3.1. 产 能

受井深的影响，以平均千米井深的稳定日产量，作为产能评价指标。石油、天然气产能评价标准如表7所示。

表7 石油、天然气产能评价标准

产 能	石油，t/(km·d)	天然气，10^4m^3/(km·d)
高 产	>15	>10
中 产	>5～15	3～10
低 产	1～5	<3
特低产	<1	

5.3.2. 地质储量丰度

单位面积石油及天然气储量作为储量丰度评价指标，标准如表8所示。

表8 石油及天然气储量丰度评价标准

丰 度	石油，10^4t/km^2	天然气，10^8m^3/km^2
高丰度	>300	>10
中丰度	>100～300	2～10
低丰度	50～100	<2
特低丰度	<50	

5.3.3. 储量规模

以油气田石油及天然气总的储量数量作为储量规模评价指标，标准如表9所示。

表9 石油及天然气储量规模评价标准

类 型	石油，10^8t	天然气，10^8m^3
特大油田	>10	
大型油（气）田	>1～10	>300
中型油（气）田	0.1～1	50～300
小型油（气）田	<0.1	<50

5.3.4. 油气藏埋藏深度

以油气藏中部深度作为埋藏深度评价指标，标准如表10所示。

表10 油气藏埋藏深度评价标准

深 度	油 藏，m	气 藏，m
浅 层	<200	<1500
中深层	2000～3200	1500～3200
深 层	>3200～4000	>3200～4000
超深层	>4000	>4000

5.4. 油气储量分布

世界上发现的油气储量，绝大多数是有机成因的，广

泛分布于不同时代及不同类型的沉积盆地中。中国中、新生代时期，陆生沉积盆地发育，油气主要分布于中、新生代的陆相沉积盆地中。中国各盆地油气储量分布情况见表11。

表11 中国各盆地油气储量分布情况

盆地名称	地质时代	原油占全国储量 %	天然气占全国储量 %
松辽	白垩系	34.1	3.2
渤海湾	上、下第三系	45.1	16.0
准噶尔	二叠系-侏罗系	8.2	4.1
塔里木	石炭系-上第三系	1.4	8.2
吐鲁番	侏罗系	1.1	1.8
陕甘宁	三叠系-侏罗系	3.1	17.2
柴达木	侏罗系-第四系	1.1	3.9
二连	白垩系	0.8	
酒泉	白垩系	0.5	
四川	震旦系-侏罗系	0.1	35.4
江汉	下第三系	0.6	0.4
南襄	下第三系	1.0	0.04
珠江口	上、下第三系	1.8	0.02
北部湾	上、下第三系	0.2	
莺-琼	上、下第三系		3.6
东海	上、下第三系	0.04	1.4
苏北	下第三系	0.5	0.04
其他		0.36	0.17

6. 油气生成、运移、聚集

6.1. 油气生成

在沉积盆地形成过程中，随着地质时代的变迁，沉积岩越来越深地被埋藏于地下，随着埋藏深度的不断增加，地层温度也不断地增高，一般可达100～200℃。在沉积岩内，存在着数量不等的细分散状有机质残余物，这些有机物质在成岩过程中，经生物化学及各种地质营力作用变成黄腐酸、腐黑物，最后形成不溶于有机溶剂的干酪根（油母）。由于原始有机物质的种属不同，所含类脂组分各异，从而导致所形成干酪根的性质及其类型均有较大差别。一般由低等水生生物（如菌藻等）为主要有机母源所形成的源岩以生油为主，称为油源岩；以高等植物为主要有机母源所形成的源岩以生气为主，常称为气源岩。在优质的源岩中，干酪根的含量一般在2%～10%之间，大部分源岩基质是由粘土、泥灰质或灰质矿物构成。由于源岩被埋藏的深度不断增加，温度不断上升，一般在50～70℃时的热力条件下，干酪根开始大量降解成烃。由于源岩被埋藏的深度不断增加，其生烃作用不断增强，生烃增压的结果导致源岩层段超压，异常的压力促使致密源岩产生微细裂缝，从而导致已生烃类的排出，异常压力已成为油气运移的动力之一。烃的生成、运移和聚集是一个相当缓慢的过程，只能以地质时期为单元加以计算。在一个连续沉积和沉降的盆地中，油气的生成、运移和聚集一般又是一个连续的过程。这也是衡量一个沉积盆地是否具有丰富油气形成的先决条件之一。

6.1.1. 油气生成的地球化学条件及模式

有机地球化学研究及全球油气勘探实践已经证明，海相碳酸盐岩（包括泥灰岩）、海相泥岩（包括灰质泥岩）、陆相湖成泥页岩（包括泥灰岩和灰质泥岩）、煤系泥岩（包括煤岩）均有可能成为具一定生烃潜力的油气源岩。

该岩类沉积过程中要有较丰富的原始有机母源的输入，而且必须是在较还原的沉积地球化学环境条件下，方能使原始有机物质中类脂组分得以保存，并最后经地聚作用形成干酪根；具有一定有机质丰度的源岩在其深埋过程中和一定的热力条件下，方能使有机物质中的类脂组分向油气演化，这些就是油气生成所必需的地质和地球化学条件。

石油生成理论的研究经历了曲折的发展过程，自20世纪30年代В. И. 维尔纳茨基（Вернадский）提出石油的有机质组成和石油有机成因之后[18]，A. 特莱布斯（Treibs）首次在石油和沥青中发现了卟啉化合物，并认为其来源于植物叶绿素，从而为石油的有机成因理论提出了一个极为重要的证据[19]。50年代，前苏联学者H. A. 库德良采夫发表了《反对石油有机起源假说》著作，提出石油为无机生成的主张[20]。50～60年代，P. V. 史密斯（Smith）和B. B. 魏贝尔（Вебер）等成功地从现代海洋沉积物中分离出微量类似于原油的烃类化合物[21,22]。60年代初，黄第藩等在青海湖第四系沉积物中发现了沥青的新生作用[23]。这一时期的研究结果进一步肯定了石油起源于现代沉积物有机质的有机成因认识，但对于指导油气勘探尚有一定距离。70年代末，B. P. 蒂索（Tissot）和D. H. 威尔特（Welte）在研究巴黎盆地和杜阿拉盆地油气生成的基础上，综合归纳了V. 索柯洛夫（Sckolov）等人的认识，提出了干酪根热降解成油说的新概念[24,25]。他把油气形成与地质过程紧密地结合，把干酪根的演化作用分为成岩作用（diagenese）、深成热解作用（katagenese）和后成作用（metag）3个阶段来描述，提出了石油和天然气的形成时期及成烃门限等重要概念。该项研究被誉为70年代世界石油地质理论重大进展的10项成果之一。干酪根热降解成油说的最可贵之处，就在于把油气形成过程理论化和系统化，并用此理论成功地指导了油气勘探。B. P. 蒂索等人将烃类形成与源岩埋藏深度关系所概括出的生烃模式就是干酪根热降解成油说的图形解释，亦即一般油气生成过程的概念模

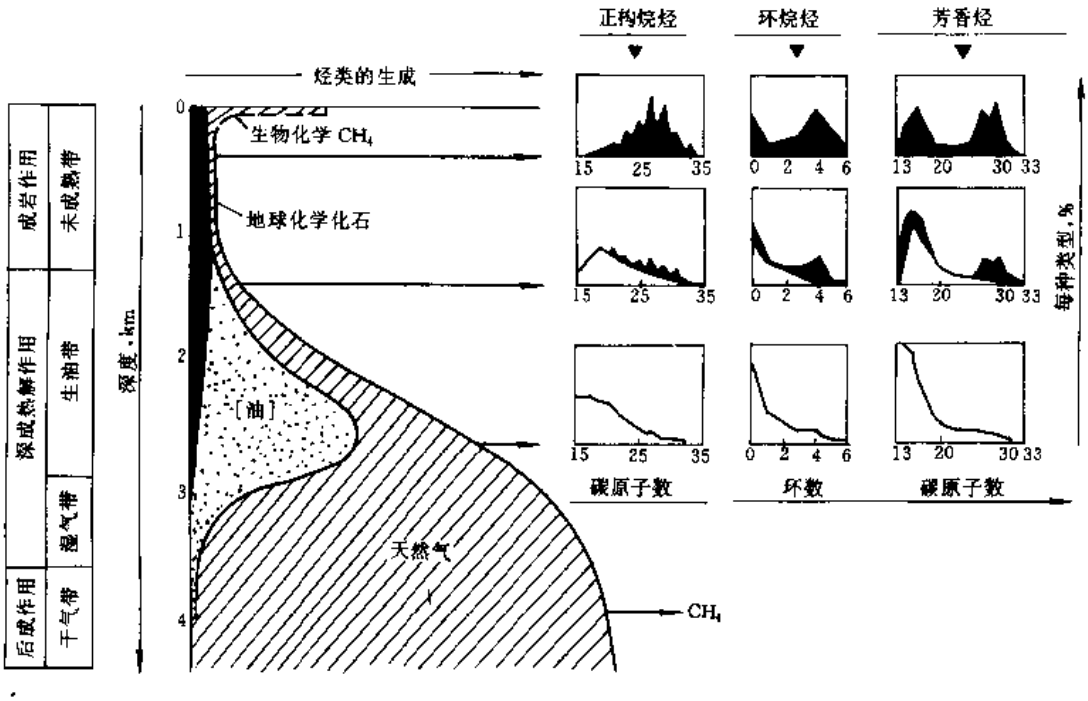


图 9　烃类形成与生油岩埋藏深度关系的一般图解

型。图 9 为烃类形成与生油岩埋藏深度关系。

应当指出的是，虽然蒂索等人所概括出的源岩埋藏生烃模式从油气形成机理上较系统地揭示了一般源岩的油气生成过程，但它对于一些含有特殊有机母源成分的源岩（如煤岩）和在源岩中以特殊赋存形式有机质（如包裹体有机质）对生烃的贡献以及天然气生成过程中的过渡带气（低温化学热解气）和未熟油等问题，没有给予必要的阐述，应该说这是该成烃模式的不足。

6.1.2.　油气生成理论研究的新进展

20 世纪 80～90 年代随着石油工业的高速发展，油气生成理论研究不断深入，在煤系成烃、未成熟油以及碳酸盐岩成烃等方面，在生烃机制以及勘探实践上均取得突破性进展。这些成果又进一步丰富了油气生成理论研究。

（1）煤系成烃研究　所谓煤系成烃系指煤及煤系泥岩内集中和分散的有机物质中，其富氢组分（壳质组和基质镜质体等）在弱氧化及弱还原条件下，在煤化作用的同时所生成的液态和气态烃类，其较轻馏分，在煤化作用早期（R_o<0.7%的褐煤-长焰煤阶段），在特定的地质条件下（即具一定的储集和封盖条件），当煤中还存在10%～25%以上的大孔隙［(ϕ>30nm (300Å)］和大量的内在水，已生成的轻质油气从煤及煤系泥岩中排出而聚集成工业性油气藏。

80 年代以来，中国在吐鲁番、四川、华北、吉林、琼东南等盆地，在石炭系-第三系煤系地层中发现了一批具工业价值的与煤及煤系有关的油气田。值得提出的是吐鲁番盆地是一个侏罗系的聚煤盆地，煤的储量在 500Gt 以上，是世界上 10 个特大聚煤盆地之一。目前，在该盆地中、下侏罗统煤系地层中，发现了十分丰富的轻质原油（相对密度一般为 0.79～0.81），原油以富含姥鲛烷（姥/植＝4～6）和富重碳同位素为特征（$\delta^{13}C$＝－2.6%～－2.3%）。经生物标记物及同位素等多种手段的油气源对比研究，确定其主要源岩为中、下侏罗统煤岩及煤系泥岩。相关分析还发现，本地区煤岩中的基质镜质体及本栓质体等富氢显微组分对该区煤系成油作出了较大贡献。研究还表明，由于煤岩的富氢显微组分中既有在 R_o＝0.35%时就开始大量生烃的早期生烃物质，如基质镜质体、木栓质体和沥青质体等，同时又存在生烃较晚（R_o>0.5%）的孢子体和角质体等，因此，煤系成烃具有早期性和多阶段性特点。煤化过程中煤岩的孔隙分布及内在水含量研究表明，煤成烃最有利的排驱时期是在褐煤及长焰煤阶段（R_o<0.8%），因为，只有这一阶段煤中还存在 10%～25%的大孔隙，且含有 10%以上的内在水，微孔［ϕ<1.2nm (12Å)］并不发育，吸附性较差，煤中已生成的烃类（尤其是液态烃）能比较顺利的排出。因此，煤成烃具有早期和多阶生烃以及早期排出的特点[86]。

（2）未成熟石油　未成熟石油系指源岩热演化程度尚未进入成烃门限之前所形成具有工业价值的石油。它最显著的地球化学特征是正构烷烃具较强的奇碳数优势（OEP>1.3%）；生物标记物中生物构型化合物远大于地质构型化合物，甾烷和萜烷对映体异构化程度很低，如甾

烷$C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha,20S/(20S+20R)$之比和甾烷$C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta/(5\alpha,14\alpha,17\alpha+5\alpha,14\beta,17\beta)$之比一般<0.25。一般未成熟原油密度较大(>0.90),胶质沥青质含量较高(一般>60%);其以含较丰富的链烷烃与生物降解和水洗氧化所产生的重油相区别。

研究表明,未成熟石油在各类源岩中均能产生,只是由于陆源有机质中常含有较多的早期生烃物质(如树脂、木栓质体等),由于它们原始结构组成以链状和低环度环状物为主,缩聚程度较低,在较低的活化能级即开始大量生烃,这种物质一般产生未成熟-低成熟的凝析油。未成熟原油一般产生于富含类脂组分的源岩,在强还原条件下,在成岩作用阶段的早-中期,源岩有机物并未形成干酪根,而是其原始有机物的生物大分子解聚后直接形成的解聚沥青。这种物质具有一定的流动性,其在成岩早-中期,随着源岩被压实,其孔隙体积减小,大量的层间水和孔隙水排出,未成熟原油以油-水混相解方式运移至储集层中,在适宜的圈闭条件下聚集成具有工业价值的油气藏。

中国第三系陆相湖盆分布十分广泛,存在产生未成熟原油的地质条件,先后在柴达木盆地依奇克里克油田、辽河断陷大民屯油田、泌阳凹陷泌103井区、潜江凹陷广33井区、苏北盆地海安凹陷、济阳坳陷义18井区、沧东凹陷沧9井区等均发现具有一定工业储量的未成熟油藏[27]。未成熟石油的发现不仅丰富了石油生成理论研究,而且进一步拓宽了油气勘探领域,对增加油气储量具有重要的经济价值。

6.2. 油气运移[2]

石油和天然气在地壳内的任何移动,都称为油气运移。油气运移可以导致石油和天然气的聚集,形成油气藏;同样也可以导致石油和天然气的分散,使已形成的油气藏破坏。油气藏的形成还是破坏,取决于周围的地质环境。

在烃源岩中生成的呈分散状态的油气,经过初次运移进入储集层中,继续二次运移至具有圈闭条件的地方聚集,形成油气藏。已形成的油气藏可以由于圈闭条件的改变,或其他原因而遭到破坏,使得油气重新运移,并可能在新的圈闭中聚集,造成一个新油气藏的再形成,或者流失地表,遭到完全破坏。

油气沿着各种通道进行运移,必须有促使它运移的外界动力条件,如地静压力、构造运动力、水压力、浮力、毛细管力等。在外力作用下,油气既可随着烃源岩的压实成岩过程发生同期运移(初次运移),也可在烃源岩成岩后,沿着储集层或其他通道发生后期运移(二次运移);既可沿着地层孔隙通道或层理作侧向运移,也可沿着各种断裂、裂隙穿过地层层面作垂向运移;既可在一个油田范围内进行局部运移,也可在沉积盆地范围内进行区域运移。总之,油气运移的这些复杂现象,都受地壳运动所控制,它不仅能造成油气运移的各种通道,而且,正是由于地壳运动的存在和发展,决定或影响着各种天然动力的存在和发展,使沉积盆地内出现高压区和低压区,促使油气从高压区流向低压区。

6.2.1. 油气运移的动力因素

(1) 地静压力 地静压力为上覆沉积物重量所造成的压力。在地壳运动发展过程中,随着沉积盆地基底的不断下降和沉积作用的不断进行,沉积物的堆积就会越来越厚,于是因上覆沉积物重量所产生的地静压力也会越来越大,当地静压力达到一定程度时,早期沉积物逐渐被压缩,开始紧结成岩,并将其孔隙空间所含水及少量石油、天然气挤压出来,向低压区的孔隙空间运移,这时石油可呈单个小液滴状运移,少量呈溶解状态或胶束状态运移,天然气则多呈溶解状态运移。图10为沉积物中流体受地静压力作用简图。

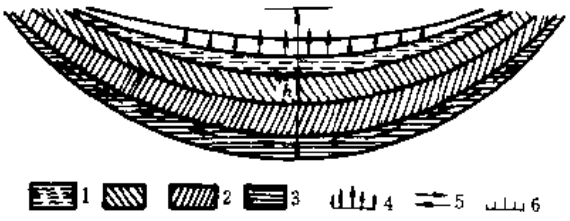


图10 沉积物中流体受地静压力作用简图

1—成岩作用开始阶段的淤泥沉积物;2—其他沉积物;3—粘土;4—淤泥沉积中水的运动方向;5—在受压缩已成为页岩的淤泥层中流体的主要运移方向;6—在受压缩的淤泥层中流体的次要运移方向

(2) 构造运动力 在地壳运动过程中,无论水平运动或升降运动,都会在岩石内部表现出大小和方向各异的应力活动。在不同地质条件下,它可能表现为压应力、张应力或扭应力等各种应力,当这些应力超过了岩石的一定强度,就会促使岩石变形或变位,形成各种褶皱或断裂,并同时驱使沉积物中所含流体发生运移。

在沉积盆地内,由于构造动力,形成了背斜、向斜相间,地层发生倾斜,形成供泄水区,使油气沿着地层倾斜发生侧向运移,油气可以从油源区运移至聚集区,从一个构造运移至另一个构造等。至于各种断裂(断层、裂隙等)可将岩石中各种原生、次生孔隙连成统一的孔隙——裂隙体系,以及伴随不整合面而出现的风化带和地下水溶蚀带等,都可成为油气运移的通道,油气沿着这些断裂进行垂向运移,从一个油层运移至另一个油层,沿着不整合面从油源区运移至储集区。

(3) 水压力 当沉积物紧结成岩石,在碎屑岩和碳酸盐岩中,由于地静压力主要为岩石矿物颗粒的支架结

构承担，故在储集层内，地层压力基本是由地层孔隙内流体重量所引起的，在储集层内所含流体以水为主，油气常受水压力而运移。所以，油气从烃源岩进入储集层后，所受地层压力的主要来源不再是地静压力，而是水压力。

当储集层具有供水区，层内又没有水流动时，水压面就是水平的。对不同层位而言，由于供水区海拔高度不同，各层的水压面位置就有高低之别，这样，若有通道就可发生流体向上、下储集层的垂向运移（见图 11）。

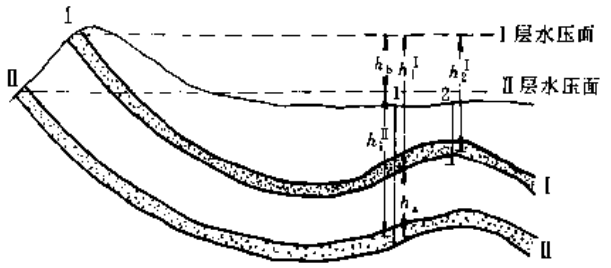


图 11　在静水压力下的流体运移

同一层内液体发生流动，必须水压面是倾斜的。大多数储集层常具有不同海拔高度的供水区和泄水区。如图 12 所示，供水区（A）与泄水区（B），两点海拔高差 h 的水柱高度即为水压头，在它的作用下，水从供水区流向泄水区，并可携带油气一起运移。

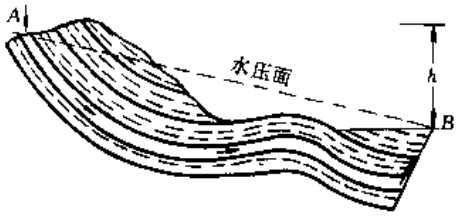


图 12　在水动力作用下的流体运移
A—供水区；B—泄水区

(4) 浮力　当油气进入饱含水的储集层后，气、油、水就会按照密度不同（天然气 0.00073～0.000933 g/cm³，石油 0.7～1.0g/cm³，地下水 1.0～1.2g/cm³）进行分异，天然气在上部，水在下部，石油居中。由于地壳运动的结果，使地层产状由水平变成倾斜，浮力将促使油气沿地层上倾方向移动，并使气、油、水发生分异。这种使油气向上移动的力称为浮力。图 13 为石油在倾斜地层中的上浮。

在水动力与浮力共同作用下，当流水携带的油气质点到达背斜区时，其浮力趋向于使油气到达背斜顶部时即被阻止，而不再随水流前进，油气被保持在构造的最高部位（位能最低点），形成油气聚集。图 14 为在背斜中浮力与水动力配合情况。

(5) 毛细管力　当两种不混液体呈相的接触，或一种液体与一种固体呈相的接触时，在界面上都存在界面张力。在充满油、气、水的岩层中，由于三者对岩石的界面张力不同，润湿程度也就不同。在相界面上，毛细管力指向润湿性小的液体。一般水比石油容易润湿岩石，因此，在岩层孔隙中，当油水接触时，界面向水突出，毛细管力指向石油，即接触角 θ 所指的方向。图 15 为毛细管孔隙中的水润湿系统。

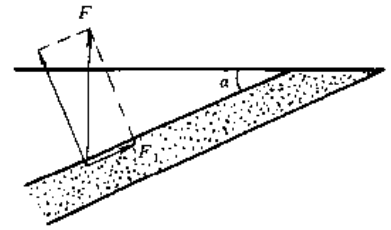


图 13　石油在倾斜地层中的上浮
F—向上的浮力，10^{-5}N；F_1—沿地层上倾方向的分力；
α—地层倾角

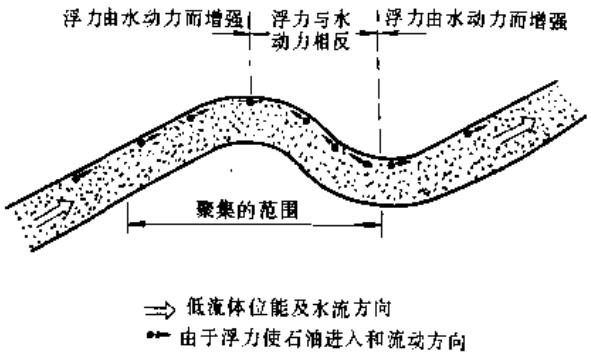


图 14　在背斜中浮力与水动力配合情况

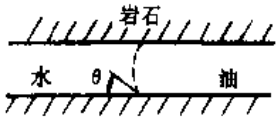


图 15　毛细管孔隙中的水润湿系统

毛细管力对油气运移的作用效率是有限的。一般在油气从烃源岩向相邻储集层发生初次运移时，毛细管力可以发挥积极作用。当油气进入储集层后，毛细管力可在油-水接触面附近促使油水进行局部调整，或当储集层的岩性不均时，在其粗粒结构与细粒结构之间，毛细管力可引起油、水的局部再分布。所以毛细管力的主要作用就是把石油送到渗透性较好的地层中去，然后在其他动力影响下进行大范围的运移。

6.2.2.　油气初次运移

在烃源岩中生成的石油和天然气，自烃源岩向储集层中的运移，称为初次运移。

在初次运移中，油气主要"运载体"是沉积物中的原生水。烃源岩中大量原生水的运动可以发生在沉积盆地的任何部分。其小范围内运动方向是从页岩或粘土中向砂岩或其他渗透性岩层中运动，其大范围内运动方向是从盆地中心向边缘比较浅处运动。其发生时间，主要是沉积物发生压实作用的时期。研究结果表明：石油烃的初次运移，主要发生在泥质岩孔隙度为30%～10%的时期。此外，烃源岩中的干酪根，只有在转化为石油烃以后才能向储集层中运移，而干酪根生成石油烃的有利温度范围是60～100℃。上述两个条件，若在所勘探的盆地一致时，即石油初次运移的主要时期与石油烃生成的主要时期一致，则该盆地的含油气远景就很大。

6.2.3. 油气二次运移

石油和天然气进入储集层以后的一切运移都称为二次运移。包括油气在储集层内部，以及沿断层、不整合面等通道所进行的运移；也包括已经形成的油气藏由于圈闭条件的改变，引起油气藏的破坏，造成油气重新分布的运移。

石油和天然气进入储集层后，所处的环境有很大的变化，促使油气的物理状态改变。此时，在充满水的储集层中，呈游离状态且个体很小的油滴，由于连结在一起而产生较大的浮力，当油滴增大到其浮力超过储集层的毛细管阻力时，油滴就开始上浮，集中到储集层的较高部位。由于储集层具有较高的渗透率，有较活跃的水动力条件，因而储集层中呈游离状态或相对集中状态的油气可以随运动着的水运移，并在合适的位置聚集或完全散失，这取决于具体的地质条件。

二次运移的主要时期应是在主要生油期之后发生的第一次构造运动时期。

根据中国陆相盆地油气田的分布，都有靠近沉积中心（油源区或生油凹陷）的特点，可以认为，油气二次运移的距离不是很大的，一般都在50km以内。海相地层由于岩性岩相比较稳定，运移通道连通性好，可以有更长距离的运移。

油气在储集层中运移的总规律是沿着阻力最小的方向运移。虽受多种因素的控制，但最重要的是区域构造背景，即凹陷区与隆起区的相对位置及其发育历史。一般情况下，位于凹陷附近的隆起带及斜坡带，常成为油气运移的主要方向，尤其是长期继承性的隆起带最为有利。

6.3. 油气聚集（圈闭与油气藏）

运移着的石油和天然气，如果遇到阻止其继续运移的遮挡物，则停止继续运移，并在遮挡物附近聚集，形成油气藏。这种适合油气聚集，形成油气藏的场所，称为圈闭。

圈闭是由3部分组成：① 适合于贮存油气的储集层；② 紧盖着储集层，阻止油气逸散的盖层；③ 从各方面阻止油气继续运移，造成油气聚集的遮挡物，它可以是盖层本身的弯曲变形，如背斜，也可以是其他的遮挡物，如断层、岩性变化等。

总之，圈闭是具备油气聚集条件的场所。但圈闭中不一定都有油气，一旦有足够数量的油气进入圈闭，便可形成油气藏。若油气聚集的数量足够大，具有开采价值，则称为工业油气藏；如油气聚集的数量不大，没有开采价值，则称为非工业性油气藏。

在油气藏中，由于重力分异的结果，油、气、水的分布常有一定的规律：气在上、油居中、水在下，形成油-气分界面，油-水分界面。在一般情况下，这些分界面是近于水平的。图16为背斜油气藏中的油、气、水分布情况。

油气藏的形成过程，就是在各种因素的作用下，油气从分散到集中的转化过程。能否有足够数量的油气聚集，形成储量丰富的油气藏，并被保存下来，主要决定于是否具备生油层、储集层、盖层、运移、圈闭和保存等6个条件，其中充足的油气来源和有效的圈闭是两个最重要的条件。

根据圈闭的成因，油气藏可划分为两种基本类型：构造油气藏（图17a～h）与地层油气藏（图17i～l）[28]。

6.3.1. 构造油气藏

由于地壳运动使地层发生变形或变位而形成的构造圈闭，油气在其中的聚集，称构造油气藏。这是一种重要的油气藏类型。构造运动可以形成各种各样的构造圈闭，所形成的油气藏也是各种各样的，其中比较重要的有：① 背斜油气藏（图17a、b、c、g）；② 断层油气藏（图17d、e、f）；③ 刺穿接触构造油气藏（图17h）；④ 裂缝油气藏等。

6.3.2. 地层油气藏

地层油气藏指储集层因岩性横向变化，或由于纵向沉积连续性中断而形成的地层圈闭，油气在其中的聚集，称地层油气藏。按其圈闭的成因，可分为：①砂岩体原生地层圈闭及其油气藏（图17i）；②生物礁块油气藏（图17j）；③地层超覆尖灭圈闭及其油气藏（图17k）；④地层不整合遮挡圈闭及其油气藏（图17l）。

实际上，已发现的油气藏几乎没有单一类型的油气藏，常常都是地层与构造相结合的混合型油气藏类，归属类型由起主要作用的那一类而定，如构造因素起主要作用，则归属构造油气藏类；如地层因素起主要作用，则归属地层油气藏类。

6.3.3. 圈闭类型与储量分布

从世界已知巨型油田的圈闭类型及其储量分布情况看（图18），背斜型油藏在世界石油储量中占有绝对优势。

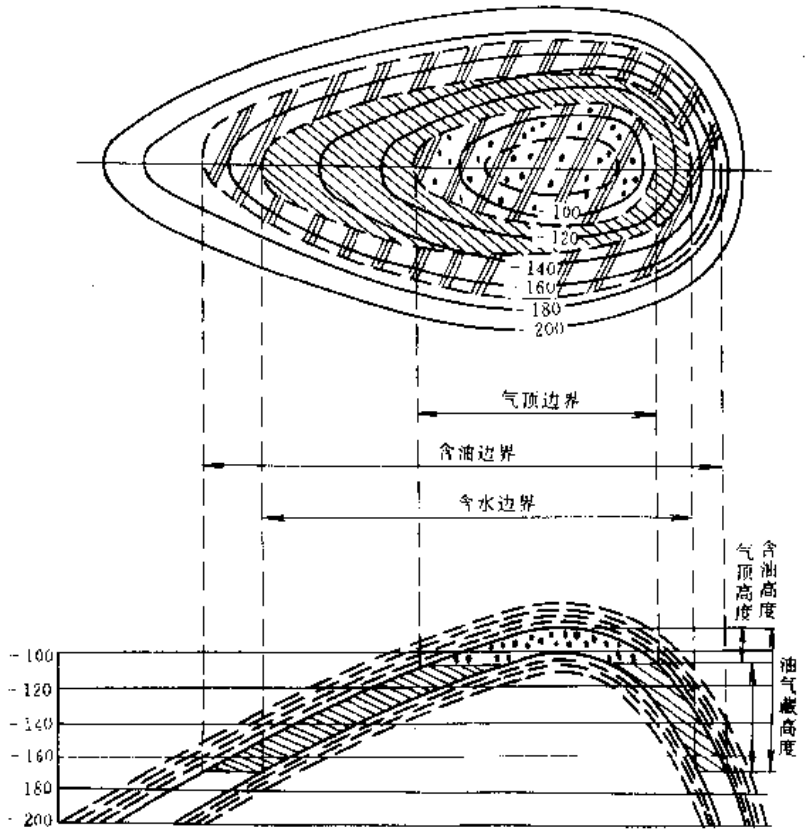


图 16　背斜油气藏中的油、气、水分布示意图

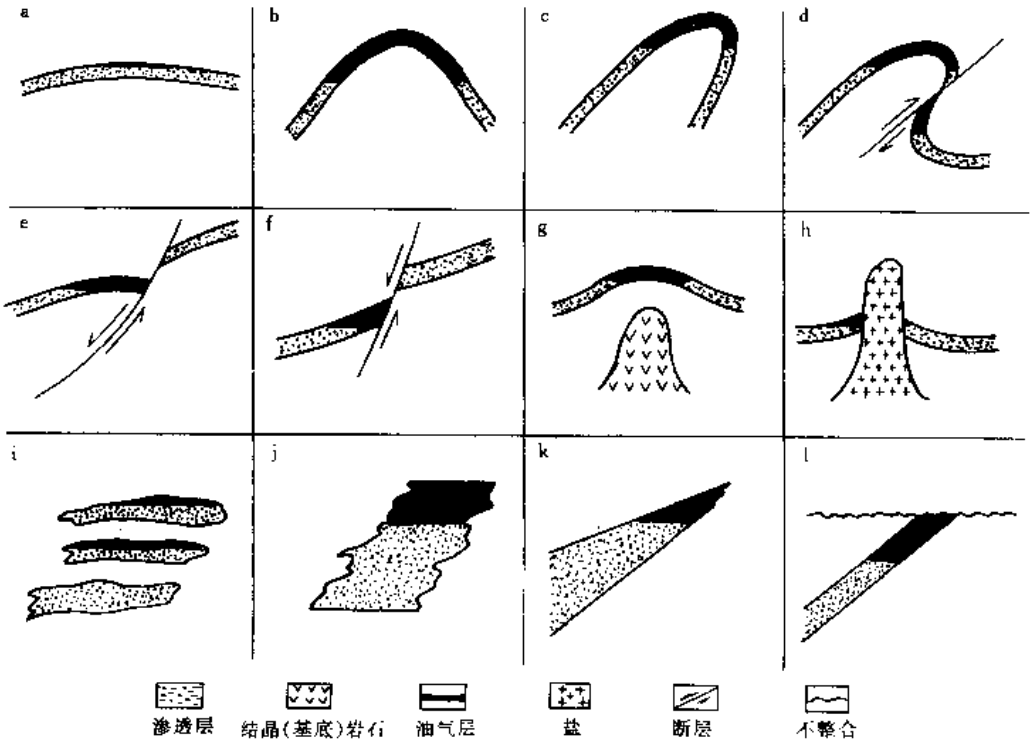


图 17　油气圈闭类型图解

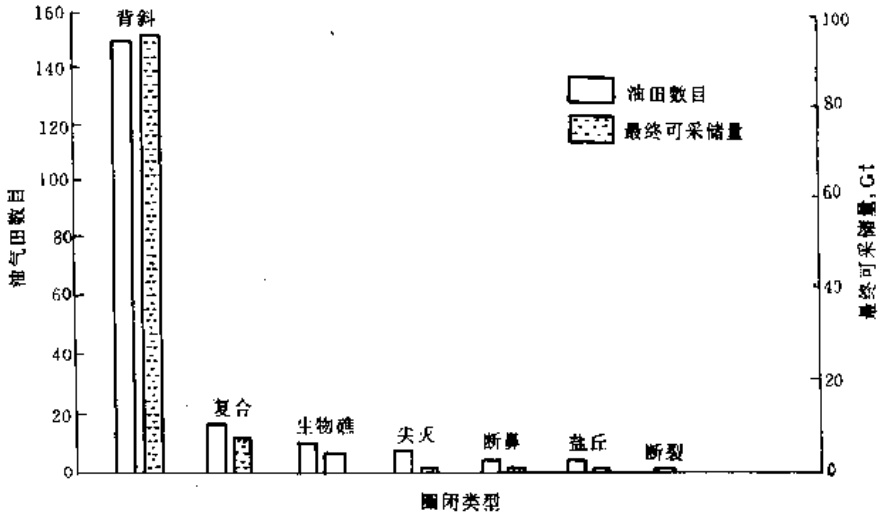


图18 已知巨型油田各种圈闭类型及其储量情况

7. 油气调查与勘探

油气调查与勘探的基本任务是寻找工业性油气藏，确定含油气面积和油气储量，取得开发油气田的全部数据，为油气田的全面开发作好充分准备。

石油和天然气是一种深埋地下的流体矿产，寻找油气要比其他固体矿产复杂得多。大量实践证明，进行油气调查与勘探，要遵循“区域着眼，循序渐进，多种手段综合运用”的原则。

区域着眼是根据油气的生成、运移和聚集条件，都是受区域大地构造、古地理、古气候和古沉积环境所控制，而这些条件只能是大区域的，不可能是局部的。因此，寻找油气藏，必须首先从区域着眼，只有查明全区的基本地质情况，才能从中选择最有利的油气聚集带。

循序渐进是指寻找油气首先要查明区域生油条件，然后在生油有利地区及其周围进一步寻找储油层及油气圈闭，在最有利的圈闭上钻探，以发现油气藏。

多种手段综合运用是指当今油气调查与勘探的方法和手段越来越多，但各有所长，因此在调查与勘探工作中，必须根据不同的地质条件，选择一二种方法为主，辅以其他方法，作到互相配合，综合运用，以期获得最好的效果。

目前，油气调查与勘探所采用的主要方法有地质法，地球物理勘探法、地球化学勘探法、钻井法和地球物理测井法等。

7.1. 地质法[29]

地质法是油气调查与勘探工作中的直接方法，也是一种最基本和最重要的方法，它研究的内容十分广泛，包括油气调查与勘探工作中的一切基本问题，如地面露头区的岩性、岩相、地层、构造、生油层、储油层以及含油气性方面的研究，同时还要进行井下地质研究，实验室研究，航空和航天相片的地质解释等。地质法可分为两大类。

7.1.1. 地面地质测量

地面地质测量包括不同比例尺的地质测量、构造测量、地貌测量、岩性测量等。随着调查阶段的不同，精度要求不同，比例尺也不同。

在盆地或区域调查阶段，一般采用中、小比例尺的地质测量。在调查阶段初期的概查或路线普查阶段，常采用1∶500000～1∶1000000的路线地质测量，后期的普查阶段则采用1∶100000～1∶200000的地质测量，做出符合要求的各种地质图件。

在有利含油地区详查阶段，一般采用大比例尺的油气地质测量和构造测量，常用的比例尺为1∶25000～1∶50000。

7.1.2. 油气地质专题研究

随着油气调查勘探的不同阶段，开展不同的专题研究和综合研究，如地层研究、岩性岩相研究、生储油层系的研究、区域构造和局部构造的研究、水文地质与地貌的研究、井下地质研究以及含油气系统的研究。

7.2. 地球物理勘探[30]

使用专门的仪器，测量勘探地区的地球物理场，根据测量的地球物理数据，分析探测对象同围岩存在的物性差异，推断地下可能存在的地质体或地质构造的空间位置、几何形态和性质，是地下地质勘探的基本方法之一。地球物理勘探简称物探，通常用于寻找石油、天然气、矿

藏、地下水、地热等自然资源；或用于探测一些与环境、土木工程有关的目标。物探工作过程大体可分为野外测量、地球物理数据处理和解释3个阶段。首先用仪器在地面，或空中、海洋、井中测量地球物理场，例如测量地球重力场、地磁场、地电场和地震波场。测量的地球物理场可以是天然形成的，也可以是人工激发产生的。然后用计算机对测量的地球物理数据进行处理和分析，消除和压制各种干扰和噪声，提取有效信息，结合地质、钻探资料，对研究对象进行解释和推断。用于寻找石油、天然气的地球物理勘探简称石油物探。石油物探使用的方法主要为：重力勘探、磁法勘探、电法勘探、地震勘探和地球物理测井（见7.5.）。

在石油勘探中，最直接的途径是钻探，但是，在地表上、沙漠、沼泽和海洋覆盖且没有岩层直接出露的地区钻探，风险极大，费用昂贵，而且钻井只能提供个别井点处的地下地质情况。物探是在地面、空中或地下测量地球物理场，它提供了一种从剖面、平面或空间上了解地下地质情况，圈定有利勘探目标，提高钻探成功率的基本手段。尽管物探方法只是一种间接的勘探方法，物探资料的解释存在多解性，但是，它们仍然是寻找石油、天然气，提高油气勘探工作效率和经济效益的最基本途径。石油物探工作大致可分为区域普查、构造带勘探和油气田精查3个阶段。由于各种物探方法测量的地球物理场不同，其适用领域不尽相同。在石油物探工作的不同阶段，根据地质任务的要求，采用不同的物探方法。在区域普查阶段，首先用重力法和磁法对有含油气远景的沉积盆地进行重力和磁法普查，在有利勘探目标区内进一步开展重力和磁法详查，配合电法和少量地震勘探工作，划分盆地内区域构造单元、确定沉积凹陷，圈定二级构造带，为进一步开展石油物探工作指明有利地区和构造带。在构造带勘探阶段，对区域普查提供的有利地区及构造带开展地震普查和详查，确定可能的含油气构造和圈闭，为探井提供井位。在发现油气层后，可结合钻探结果、地球物理测井和地震资料，对储层进行初步描述，估算石油储量。在油气田开发阶段，利用地震（特别是三维地震）、测井资料，结合地质及钻探结果，对储层进行精细油藏描述，优化开发井布署，在某些条件下，利用四维地震勘探方法，对油气田开采过程进行动态监测。在石油物探中，地震勘探是应用最为广泛和最有效的一种，其精度和详细程度均优于其他物探方法。

7.2.1. 重力勘探

采用重力测量方法，获得因地壳内部某些存在密度差异的地质体引起的重力异常，研究异常的分布和变化规律与地质因素之间的关系，说明引起重力异常的地质因素，为寻找矿藏和研究地下地质构造提供依据。重力勘探的理论基础是牛顿的万有引力定律，一切静止在地球表面或附近空间的质量为 m 的物体受到地球全部质量 M 对它产生的引力和地球自转产生的离心力的作用，这两个力的合力称为重力 F，若地球半径为 R，则重力为：

$$F=\frac{GM}{R^2}mr^0=mg \tag{14}$$

式中　G——万有引力常数；

　　r^0——单位方向矢量。

上式两边同除以质量 m，则 g 反映了单位质量所受重力的大小，即重力场强。从物理上看，g 既反映加速度，也反映力，因此重力学中常将 g 简称为重力，重力测量指的是测量 g。重力加速度涉及的是时间和长度，重力单位为 cm/s^2。重力测量一般分为绝对重力测量和相对重力测量两种。前者要求测量重力的绝对值，测量过程周期长、精度低，常不能满足重力勘探要求；后者只要求测量相对的重力值，它是相对某一基准点的重力差，重力勘探通常采用后一种方法。若将地球视为一理想同心圆，则其表面——大地水准面的重力值称为正常重力值，它是地球纬度的函数，实测重力场和正常场存在的差异称为重力异常。引起重力异常的原因是多方面的，地下地质体与围岩存在的密度差异可以引起重力异常，高度、地形、中间层引力均可引起测量重力场的异常。要想得到反映地下地质体引起的异常，必须对测量的相对重力值进行改正。例如，正常场改正、地形改正、高度改正、中间层改正，进行这4项改正后的异常称为布格异常，它主要反映了地壳内部各种密度不均匀体所引起的重力异常。地质体可能引起的重力异常的大小和范围是由地质体和围岩密度差及其体积大小和相对测点位置决定的。因此，重力勘探的前提是地下地质体和构造与围岩存在足够大的密度差，且有足够大的规模和埋深。重力测量反映的是整个深度范围物质作用的总和，因此重力反演存在多解性。重力勘探可在陆地、海洋、空中和井中进行，它主要用于研究地壳深部构造、区域地质构造、划分构造单元，研究沉积岩内部构造，为寻找石油、天然气、煤、地下水及其他沉积矿藏提供地质构造方面的依据，也可用于直接寻找一些高密度的矿藏，例如，在金属矿勘探中寻找高密度的铬铁矿；在石油勘探中寻找盐丘构造。

7.2.2. 磁法勘探

在目标区内测量磁场或磁场分量，分析地下磁性地质体或地质构造引起的局部地磁异常，推断地下地质构造及矿产资源的分布。地磁异常反映了地层中岩石磁化率的差异或岩石构造的变动。沉积岩与火成岩或变质岩相比，磁化率一般很小，后两者岩石往往富含磁铁石成分。所以，磁法勘探常用于查明基底构造或地下侵入体；或直接寻找磁性地质体，例如，石油勘探中常用于研究区域地质构造和基底界面的起伏；在矿藏勘探中直接寻找

金属矿体。磁法勘探与重力勘探存在许多共同之处，同属位场方法，都是寻找地下岩石物性变化引起的异常，重磁解释方法也基本相同，同样存在多解性。磁法在原理及应用方面复杂些。

7.2.3. 电法勘探

在地表或地表附近测量天然或感应的电场或电磁场，探测与围岩存在电磁学性质差异的地质体或地质构造在其周围形成的电磁场异常，推断地下矿产资源分布和地下地质构造。电法种类很多，每一种方法均是基于地层介质的电性差异，一些是利用天然的电场或电磁场进行勘探，例如自然电位法、大地电流法和大地电磁法；另一些则需要在地面激发电流或电磁场，例如电阻率法、激发极化法。大部分电法适于浅层勘探，常用于寻找金属与非金属矿、地下水和地热资源，在工程地质中用于寻找基岩深度、探测城市地下管线等；有些方法具有较大的穿透能力，例如，电阻率法和大地电流法，可用于大地测深，研究沉积盆地基底起伏与深部构造。电法勘探更多地用于金属与非金属矿藏的勘探和工程地质问题，在石油勘探中主要用于研究区域构造。

7.2.4. 地震勘探[31~33]

通过测量和分析由人工激发的地震波经大地传播后的响应，推断地下地质体或地质构造的空间位置、形态和性质的一种地球物理勘探方法。地震波在地下传播过程中，遇到存在弹性差异的岩石分界面时会发生反射和透射，在地表或井中接收来自地下的地震响应，这种响应包含旅行时和振幅两类信息。旅行时反映地震波由激发点到接收点的传播距离及所经过的岩石的速度，常用于确定地下岩层界面和构造的埋深及形态；振幅反映地下岩层分界面两侧岩石的弹性差异以及大地对地震波的吸收衰减作用，常用于推断地下岩层的岩性及流体的属性。由于地震记录的同相轴直接对应了不同深度岩层分界面的响应时间和振幅，因此，在各种地球物理勘探方法中，地震勘探是最为直观和有效的一种。特别是在石油、天然气勘探中，其勘探精度及详细程度均优于其他方法。地震勘探过程是在地表或井中，用人工震源激发地震波，例如，人工爆破，用检波器排列接收来自地下的地震响应，并以数字的形式记录在磁带上。野外记录的地震信号包含直达波、反射波、透射波、折射波和各种干扰波，室内用计算机按一定的物理和数学原理对采集的地震数据进行处理，消除和压制各种干扰波，提高有效波的分辨率和信噪比，提取地震参数，结合地质、钻井资料进行综合解释，对地下地质情况或矿产分布进行预测。地震勘探可在陆地、海洋和井中进行。地震勘探方法主要有反射法、折射法和井中地震。

(1) 反射法　利用反射波的一种地震勘探方法，在地表附近人工激发地震波，测量来自地下不同岩层的反射波，研究地下地质构造及岩石属性。大部分石油物探工作采用反射法。反射旅行时反映激发点→反射面→接收点的传播距离和所经过的介质的速度，根据记录的反射波旅行时间可以计算出地层的速度和反射界面的埋深，了解基底表面起伏和沉积岩内部的构造。反射振幅是地层分界面两侧岩层的速度、密度及地震波入射角的函数，根据记录的反射波的振幅可以反演地下岩层的速度或波阻抗，推断地层的岩性及流体成分。根据地震波的时间、振幅及波形特征，反射法常用于：了解各种不同深度的地质构造，如寻找背斜、断层、断块和盐丘等构造油藏；寻找与岩性圈闭有关的油气藏，如地层圈闭、岩性尖灭、礁块等；烃类直接检测，如“亮点”技术和AVO技术；区域构造研究和基底界面起伏与埋深。

反射法野外施工一般采用多次覆盖技术，选择合适的炮点（激发点）和检波点（接收点）排列的移动方式，使得对于水平反射界面，观测的不同炮检距(激发点与接收点的距离)的地震波来自同一反射点，由此构成的记录称为共深度（反射）点道集，简称CDP道集。图19是一个六次覆盖的观测系统，D代表检波点，S代表炮点，检波器排列12道，震源和检波点沿测线移动，每次移动一个道间距，使得其深度点道集的覆盖次数为6次。这种施工方式的目的是为了将来自同一反射点地震反射波进行叠加，以提高反射振幅的信噪比。

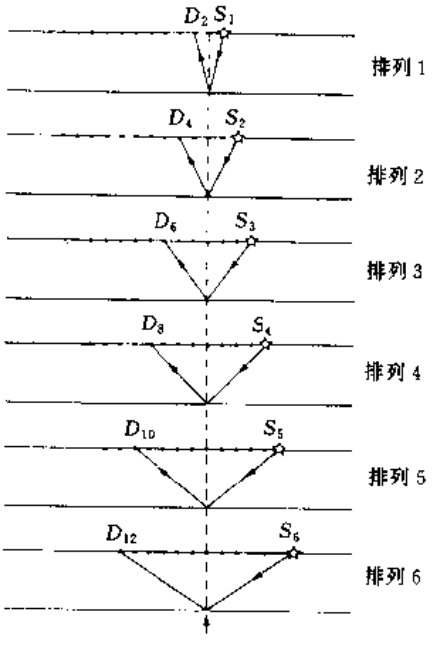
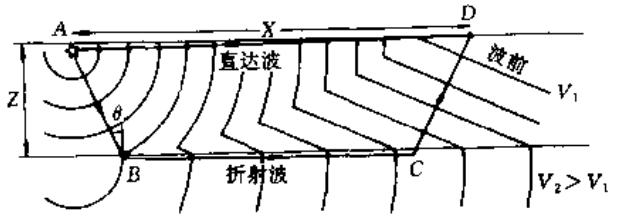


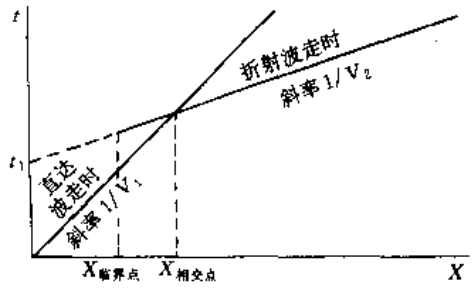
图19　多次覆盖观测系统

(2) 折射法　利用折射波的地震勘探方法，当地震波以大于或等于临界角的角度，由低速介质入射到高速介质时，形成一个沿界面滑行的波，并返回地面，这个滑

行波称为首波或折射波，其时距曲线的斜率恰好为下伏高速介质速度的倒数，如图 20 所示。折射波形成有两个条件，第一，入射角必须大于临界角，因此野外观测折射波的检波器排列必须大于首波观测的盲区，折射法的炮检距通常是观测深度的数倍；第二，存在下伏高速层，这一特点也决定了折射法的应用范围，通常用于勘探一些高速地层，如盐丘构造、火成岩、碳酸岩和基底。在实际应用中常用来了解基底起伏，划分构造单元，研究高速地层的岩性、埋深和起伏形态。



a. 折射波观测原理示意图



b. 折射波和直达波时距曲线

图 20　折射波观测系统

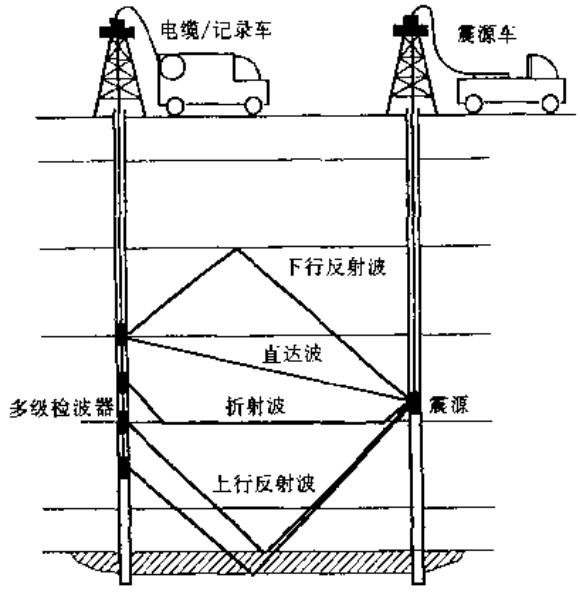


图 21　井间地震测量观测系统

(3) 井中地震　震源激发或信号接收至少有一项工作是在井中进行的地震勘探方法。激发在地表，接收在井中，若工作过程中记录的是直达波，称之为地震测井，利用井深和旅行时计算地层平均速度，常用于反射法和折射法的数据解释；若记录包括反射波，则称为垂直地震剖面，简称为 VSP，用于更准确地确定井孔附近地层速度和构造。震源置于井中，检波器置于另一口井中的工作方式称为井间地震，通常利用直达波、反射波或透射波信息，采用层析方法对井间地层的速度或吸收系数进行成像，主要用于油气田开发阶段对储层进行精细油藏描述，或对油气开采过程进行动态监测。图 21 为井间地震测量观测系统。

地震勘探广泛应用于各种地下地质问题，勘探深度从数米到数十公里。在石油、天然气勘探中，它是钻探前最基本的勘探手段。一般用于研究区域构造；寻找有利油气储存的构造圈闭、岩性圈闭；进行烃类直接检测。在煤田勘探、工程地质及深部地壳研究中也得到广泛应用。

7.3.　油气地球化学勘探

油气地球化学勘探也称地面油气地球化学勘探，是一种运用地球化学研究手段对迁移到地表的油气信息进行直接或间接检测，进而判断地下是否存在油气藏的勘探方法[34~36]。

7.3.1.　原　理

油气地球化学勘探的基石是“垂向运移”理论[37]，其含义是：埋藏在地下油气藏中的烃类等流体在渗透、扩散和水动力作用下垂直向上运移，当到达地表后，一部分挥发性烃类逸散到空气中，另一部分烃类则保留在土壤孔隙中或被粘土矿物颗粒吸附[38~41]。土壤中的这部分烃类具有还原性，可能被空气氧化，也可能被细菌利用，从而引起永久性或半永久性的土壤蚀变效应[42]。所有这些作用将使得油气藏上方的地表产生一系列与油气有关的异常现象，如烃异常、生物异常、电磁异常等，通过这些异常的识别并结合地质情况加以分析，可以达到勘探并发现油气藏的目的。

在油气地球化学勘探中有两个基本异常型式，即晕圈型式（也称环状晕型式）和顶端型式（也称实心晕型式），见图 22[43]。晕圈型式是指出现在油气藏上方并围绕油气藏边缘地区分布的环状异常现象，它是烃类作垂向运移时通道被“堵塞”后迂回渗透的结果（图 22a）。晕圈型式是油气地球化学勘探中最常见的一种异常现象。顶端型式是一种出现在油气藏上方的块状或线状异常现象，它通常与陡立褶皱或与断裂作用有关，其原因是这些地区有一些直达地表的微裂隙存在，烃类在垂直向上向地表运移不受“堵塞”而自由渗漏（图 22b）。

7.3.2.　方　法

到目前为止，油气地球化学勘探方法可概括如下

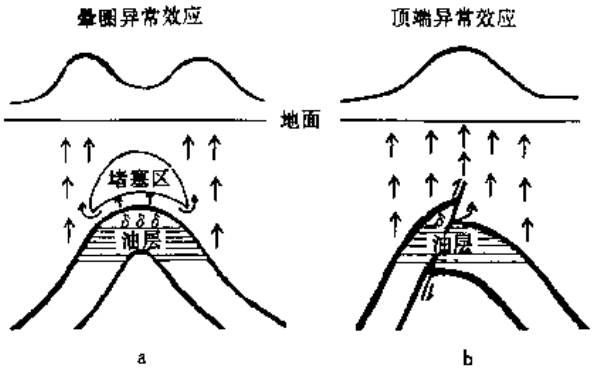


图22 油气地球化学勘探中两种基本异常型式示意图

11类。

(1) 土壤烃类测量 这是一种直接、有效的方法。近来除了常规的土壤游离烃和吸附烃气相色谱测量外，又发展了K-V指纹技术，紫外-荧光技术，以及GC/MS和同位素分析技术等[44~46]。其中K-V指纹技术对于勘探目的区与已知油气田实验区的对比识别；紫外-荧光技术对于油藏的进一步确定；同位素技术对于土壤烃的来源；烃类组成色谱分析对于油藏与气藏的进一步确认，都取得了很好的勘探成效。

(2) ΔC及其碳、氧同位素测量 ΔC是油气在地表氧化后生成的二氧化碳与土壤作用而形成的一种特殊碳酸盐，即土壤蚀变碳酸盐。该碳酸盐以其特征的热解温度和碳、氧同位素比值而与其他碳酸盐加以区分[47,48]。

(3) 土壤游离汞和热释汞测量 汞常以元素汞和化合(或络合)汞的形式存在于土壤中，因其在油气中的含量高，地表汞异常往往与油气有关[49]。

(4) 土壤碘测量 在油气形成过程中，干酪根或大分子结构的物质在降解时都可能产生碘，当这些碘随油气或地下流体向上运移时可以在地表产生异常[50,51]。

(5) 稀有气体及其同位素测量 通常认为氦、氩、氡等气体是地下深处放射性元素衰变作用的产物，因油气藏中相对富含铀等放射性元素，所以上述稀有气体的异常除了可能与深大断裂有关外，还可能与油气藏有关[52~54]。

(6) 土壤中游离状非烃气体(H_2、CO_2、N_2)测量 来自地下油气藏中的烃类在放射性作用下可以产生H_2；当烃类气体到达地表时将氧化生成CO_2；同时由于土壤中O_2的消耗，使得N_2浓度相对增大，所有这些异常间接地指示了油气藏的可能存在[55,56]。

(7) 土壤或地表植物中的金属元素分析 由于油气及油田水的向上运移，在油气藏周边地带经常出现钒、铁、锰、钴、镍、铜和铀等元素的地表矿化异常。此外，地表烃类的存在可以导致铁、锰等离子的还原，并在某些正在生长的植物叶子中产生异常的锰/铁比值[57,58]。

(8) 放射性测量 该方法在20世纪初就已用于油气勘探，其原理是：油气具有吸附放射性物质(如U、Th和^{40}K等)的能力，当油气或油田水向上运移时，其所携带的放射性物质将在地表土壤中沉集下来，从而在油气藏上方的地表附近产生一个高的放射性异常[59,60]。

(9) 水化学测量 油气的生成和运移往往与水分不开，油气对水的影响主要体现在水中的矿化度、元素组成以及有机化合物和无机化合物组成上[61,62]。

(10) 微生物测量 土壤中的某些细菌依赖烃类而生存，它们不仅对甲烷、乙烷、丙烷及丁烷等烃类气体有不同的吞噬能力，而且其数量与烃气流量(或浓度)成正比。通过培养这些细菌并检测其组成和数量，可以间接反映土壤中烃类的组成和浓度[63,64]。

(11) 其他方法 除了上述测量方法外，由于向上迁移的烃类等流体在地表附近引起的其他作用，相应的测量方法正在逐步建立起来，如电场磁场法[58]、航空测理法(包括电视摄影、波谱、光谱、激光、热辐射以及雷达等测量)[65,66]，含煤地区的镜质体反射率(R_o)法等[67]。此外，对海上油气勘探，还有海底水体烃等测量方法[68]。

7.3.3. 效果与问题

据研究报道，油气地球化学勘探成功率较高[69]，其中吸附烃法的勘探成功率为59%[70]，ΔC法为21%~25%[47,48]，放射性法为64%[71]，微生物法为50%[72,73]。如果仅从字面上看，这些方法的成功率一般都高于地震勘探的成功率(20%~30%)。然而在实际勘查中，一般很难有如此高的成功率，其主要原因是地表及地下地质情况的复杂性。如果在已经了解地面、地下地质情况的前提下，达到上述成功率是有可能的。此外，油气地球化学勘探方法不能指出油气藏的埋深和形态，在油气勘探领域，这是油气地球化学勘探学家经常遇到的问题。

尽管如此，油气地球化学勘探的强大优势主要是：① 勘探费用低，其费用不到钻探前的地球物理勘探费用的1%；② 时间短，一般为几个月或不足1个月；③ 勘探成效好，这不仅体现在单项测量方法上，而且更重要的是体现在各种方法的综合勘探上，尤其是与常规地球物理勘探的配合上。

针对油气地球化学勘探自身的优势和存在的问题，今后的工作将侧重于工区采样条件的选择，地面背景值的认识和处理，地下地质条件的分析，异常的形成机理及其真、假异常的识辨，多指标、多方法的综合研究等方面。

7.4. 钻井法[29]

钻井法是油气调查与勘探以及油田开发中一种必不可少的重要手段。从调查勘探阶段发现油气藏，一直到把油气开采出来都离不开钻井，因此，钻井是一种直接找油的重要手段。根据钻井的任务不同可分为以下几种。

7.4.1. 制图井

制图井一般用于覆盖地区，其主要任务是确定地质界线的平面位置以填绘地质图，其次，也可以查明断层的性质及位置，有时也可用来编制地层的连续剖面。在一些新区，可根据第四系覆盖厚度情况，使用地质浅钻(300～1000m)钻“地层井”(包括地质剖面井或构造井)，其特点是工作方便，取心投资低，效果好。这种井的深度一般为几十米到千米。

7.4.2. 构造井

构造井的主要任务是确定地下一个或几个标准层在平面上的标高，编制构造等高线图，以查明覆盖层以下的构造形态与特征。这种井的钻井深度一般为数十米到数百米，有时可钻达千余米。构造井还可以解决一些其他任务，如查明地层剖面，断层位置和断距，也可以寻找浅油层及水层。

7.4.3. 地质剖面井

地质剖面井的任务是揭露区域地层剖面，研究岩性、岩相变化规律，也可以用来寻找构造。一般沿区域大剖面布井，井深通常为数百米，最多不超过千米。

7.4.4. 基准井

基准井的主要任务是在没有研究过的新区查明沉积层系、接触关系以及石油的生储盖层等。基准井的深度，一般要求钻到基底或技术条件所能达到的最大深度，通常可深达 3000～5000m。基准井研究项目比较全面，要求高，一般要求全部取岩心，至少在重要井段全取心。在钻井过程中还要注意发现含油层系，并进行油层取样试验。

7.4.5. 参数井

参数井的主要任务是揭露地层剖面，接触关系、生储盖层情况，取得各项地层参数，井深可达 3000m，不需全部取心。

7.4.6. 探井

探井的任务是查明地下有无油气藏存在，并探明其边界。探井又可分为预探井和详探井。

在实际工作中，钻井的任务往往不是单一的，一成不变的。一般是在完成主要任务的前提下，考虑一井多用，如钻构造井时，除解决构造问题外，还可有目的加深一些钻探，了解有无油气藏的存在；又如在钻基准井时获得工业油流时，可变基准井为探井等。总之，要随钻研究，及时调整，以加速勘探，减少费用。

7.5. 地球物理测井[74～76]

地球物理测井是一种井下油气勘探方法。测井系统如图 23 所示，采用专门的仪器设备，在井内探测地层岩石的电磁、声波、放射性特性等。采集的测井数据，经过计算机处理与解释，用于发现油气层，为评估油气储量及其产量提供科学依据。

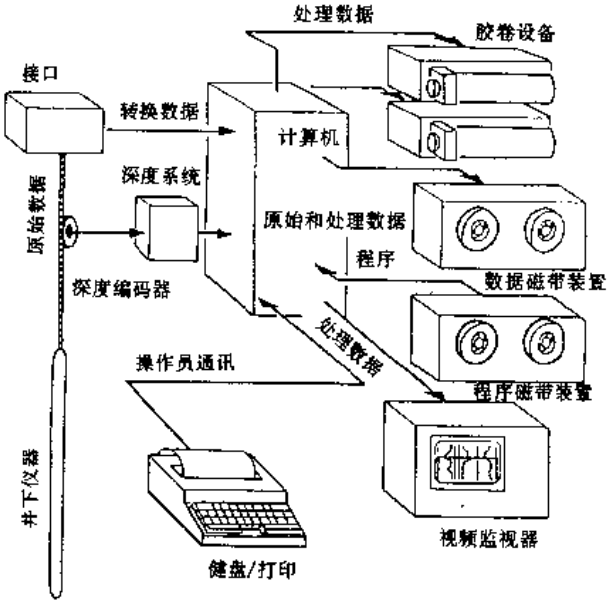


图 23　测井系统

测井系统主要由井下仪器、深度系统、接口、计算机、磁带装置、胶卷设备、程序、监视器、操作键盘等组成。井下仪器采集的原始测井数据，通过电缆传输至地面仪器，记录在野外测井磁带上，供计算机处理与解释，发现油气层。因此，人们称测井是油气勘探的“眼睛”。它在石油工业中占有重要的地位，属于石油科学中的重要学科之一。

当代石油工业中使用的测井方法有电测井、声测井、核测井和其他测井。根据这些测井方法，可以组合成油气勘探与开发测井系列，探测油气藏和监测油气井的生产动态，指导油气藏合理开采和科学管理，提高原油采收率。

7.5.1. 电测井

探测地层电磁特性，有电阻率测井、电导率测井、介电常数测井、自然电位测井、核磁测井等。

(1) 电阻率测井　油层和气层的电阻率高，水层电阻率低，采用普通电阻率测井和侧向测井方法探测地层电阻率，经过侵入校正，获得原状地层真电阻率，可以确定油气层含水饱和度：

$$S_w=\left[\frac{aR_w}{\Phi^m R_t}\right]^{\frac{1}{n}} \tag{15}$$

式中 S_w——油气层含水饱和度；

Φ——油气层孔隙度；

R_t——油气层真电阻率，Ωm；

R_w——地层水电阻率，Ωm；

m——孔隙度指数；

n——饱和度指数；

a——经验常数。

油气层含水饱和度与含油气饱和度相加等于1，只要已知油气层含水饱和度大小，就能够确定油气层含油气饱和度高低。在石油工业中，油气饱和度是发现油气层和评价油气储量的核心参数。

(2) 电导率测井 油层与气层的电导率低，水层电导率高，这与电阻率恰恰相反。采用感应测井方法探测地层电导率，经过侵入校正，获得原状地层真电导率。

(3) 介电常数测井 油层与气层的介电常数低，水层介电常数高，采用介电常数测井或电磁波传播测井方法探测地层介电常数。由于介电常数测井受地层水矿化度影响小，适合探测水淹油层及其剩余油饱和度的变化。

(4) 自然电位测井 采用普通电极系探测地层自然电位。在淡水泥浆情况下，砂岩渗透层的自然电位为负异常；在盐水泥浆情况下，砂岩渗透层的自然电位为正异常。通常，泥岩非渗透层的自然电位为零。因此，自然电位测井可以确定地层岩性，划分渗透层与非渗透层，计算地层水矿化度，识别水淹与非水淹油气层。

(5) 核磁测井 采用核磁测井方法探测油气层自由流体孔隙度：

$$\Phi_f=\Phi[1-(S_{wi}+S_{hr})] \tag{16}$$

式中 Φ_f，Φ——油气层自由流体孔隙度和孔隙度；

S_{wi}——油气层束缚水饱和度；

S_{hr}——油气层的残余油气饱和度。

自由流体孔隙度主要用来确定油气层的渗透率。当已知油层有效孔隙度时，自由流体孔隙度与有效孔隙度之比等于油层的原油采收率。此外，自由流体孔隙度还可以评价油气藏的可采储量，这在石油工业中具有特别重要的意义。

7.5.2. 声测井

探测地层声波特性，有声波速度(或声波时差)测井、声波幅度测井、声波电视测井、垂直地震剖面测井等。

(1) 声波速度测井 采用井眼补偿声波测井、长源距声波测井、偶极横波测井方法探测地层的纵横波速度。声波时差等于声波速度的倒数，它与地层孔隙度成正比。因此，声波速度可以确定地层孔隙度。在储层岩性和孔隙度相同条件下，气层纵波速度始终小于油层纵波速度。但是，油层纵波速度与水层纵波速度接近，利用声波速度测井可以勘探天然气层。根据地层纵横波速度及其密度，可以确定地层岩石弹性模量，如泊松比、杨氏模量、体积模量、剪切模量、压缩系数等。声波速度测井还可以探测异常地层压力，确定地层破裂压力梯度和提供地震解释。

(2) 声波幅度测井 所有的声波速度测井仪器都可以进行声波幅度测井。在致密地层中，声波能量衰减小，测量的声波幅度大；在疏松地层、裂缝性地层和天然气地层中，声波能量衰减大，测量的声波幅度小。在套管井内进行声波幅度测井，可以检查固井质量的好坏。通常，声波幅度相对值小于20%，水泥与套管胶结质量良好；相对值在20%～30%之间。胶结质量中等；相对值大于30%，胶结质量差；相对值为100%，套管无水泥胶结。声波幅度衰减还与地层渗透率有关，使用声波幅度测井方法可以探测地层渗透率。

(3) 声波电视测井 采用声波电视测井仪测量沿井壁横截面圆周方向上传播的反射声波到达时间和幅度，通过地面电视成像系统处理，使声波信号变成人眼可见的声波电视图像。在裸眼井中，从声波电视图像上直接观察到地层岩性、岩性界面、裂缝和溶洞分布；在套管井中，从声波电视图像上能直接观察到射孔孔眼分布、套管的裂纹、断裂、腐蚀等现象。

(4) 垂直地震剖面测井 采用组合地震测井和阵列地震测井两种方法探测垂直地震剖面，用来识别岩性、反射层、盐丘、气层以及靠近井眼附近地层的构造、断层、不整合面、沉积环境等，对油气藏作出精细描述。垂直地震剖面测井是测井与地震结合的桥梁，因为垂直地震剖面测井深度同裸眼井测井深度一致，容易作出时间-深度转换，用测井刻度地震，从而提高了地震解释的精度，更加准确地布置探井井位，寻找油气藏高产带。

7.5.3. 核测井

探测地层放射性特性，有伽马测井、中子测井和地球化学测井等。

(1) 伽马测井 是以探测伽马辐射为基础的核测井方法。自然伽马测井探测地层天然放射性物质的伽马射线强度，在沉积岩中，泥岩天然放射性物质含量高，砂岩、石灰岩、白云岩的天然放射性物质含量低。因此，自然伽马测井是探测岩性、划分储层和非储层、确定泥质含量和进行地层对比的有效方法。自然伽马能谱测井探测地层天然放射性物质(U、Th、K)含量，用于判断岩性和粘土矿物类型，研究沉积环境，评价生油岩和生气岩，确定粘土含量，识别地层裂缝发育带。同位素测井探测放射性示踪剂注入地层产生的人工γ射线强度，观察油田注水动态，确定注水井分层吸水量，检查酸化、压裂及堵水效果，控制油气井射孔质量。密度测井探测地层密度，确定岩性和孔隙度。在储层岩性和孔隙度相同条件下，气层密度小于油层密度，而油层密度与水层密度接近。所以，密度测井又是一种天然气勘探方法。

(2) 中子测井　是以探测中子与地层相互作用为基础的核测井方法。热中子测井和超热中子测井都是探测地层含氢指数，用于划分岩性、确定孔隙度和勘探天然气层。中子活化测井探测地层在中子源照射下氯、硅、钙、铝等化学元素放出的中子活化伽马射线，用于划分油层和水层，确定油藏的油水分界面。中子寿命测井探测地层热中子俘获截面，确定油气层含水饱和度，监视油气藏油水和气水界面的变化。中子伽马(次生伽马)能谱测井探测地层碳氧比、氯氧比、硅钙比、氢钙比、铁钙比等参数，用于确定地层含油饱和度、孔隙度、地层水矿化度、岩性和泥质含量。

(3) 地球化学测井　是由自然伽马能谱测井和次生伽马能谱测井等方法组成。探测地层中的碳、氧、钙、氯、氢、硫、铁、硅、钍、钆以及铀、钍、钾等化学元素含量，确定地层矿物化学成分、孔隙度、饱和度、渗透率、粘土含量、阳离子交换能力和识别生油岩和生气岩等，它是当今石油工业中的测井高技术。

7.5.4. 其他测井

探测地层和井内流体的其他物理特性，有热(地层温度)测井、力(地层压力)测井、光测井、井径测井、井斜测井、生产测井、随钻测井、地层倾角测井等。

这些测井方法涉及到诸多学科领域。测井除了在石油工业中应用外，它在采矿工业中也有广泛的用途，例如在井下探测煤、地热、地下水、金属矿和非金属矿产资源等。测井还用在环境检测、地震预报等领域。

8. 石油钻井[77]

石油钻井是从地表(或海底)向埋藏在地下的目的层或油气层钻出圆柱形孔道的工程。通过钻井可以录取到多种直接的地质信息，最终确定地质构造是否具有工业性油气流，并为油气开采准备了通道。

石油钻井是石油、天然气勘探开发的主要手段，是耗资很大的一项工程，约占勘探开发总投资的 40%，故钻井工程的质量和速度，直接关系到油气田勘探开发的综合经济效益和石油天然气工业的发展速度。石油钻井也是国际石油勘探开发市场的一项重要承包工程，石油钻井装备和工艺技术的先进程度，关系到一个国家(或公司)在世界石油市场的竞争能力，从而也影响到国际油气资源的共享。

8.1. 井的类型

石油、天然气井有多种类型。按钻井的目的可分为探井和开发井；按完钻井深可分为浅井、中深井、深井和超深井；按井眼轴线形状可分为直井和定向井；按井径大小可分为常规直径井和小井眼井。

(1) 探井　是以了解地层的时代、岩性、厚度、生储盖的组合，以及区域地质构造、地质剖面、局部构造为目的，或在确定的有利圈闭上和已发现油气的圈闭上，以发现油气藏，进一步探明含油气边界和储量，以及了解油气层结构为目的的各种井。探井包括区域探井、预探井、详探井和地质浅井。

(2) 开发井　是为开发油气田所钻的各种采油采气井、注水注气井，或在已开发油田内，为保持一定的产量并研究开发过程中地下情况的变化所钻的各种井。包括调整井、补充井、扩边井、检查资料井等。

(3) 浅井　指完钻井深在 2000m 以内的井。

(4) 中深井　指完钻井深在 2000～4500m 范围内的井。

(5) 深井　指完钻井深在 4500～6000m 范围内的井。

(6) 超深井　指完钻井深超过 6000m 的井。

(7) 直井　指井眼设计轴线是一条垂直线的井。

(8) 定向井　指井眼轴线的井底位置与井口位置按要求的方向具有一定水平偏移距离的井。定向井具有多种类型，如表 12 所示。

表 12　定向井类型

名　称	造斜率,(°)/30m	最大井斜或航行角,(°)	备　注
常规定向井	<6	<60	
长半径水平井	6～8	≥86	具有井斜≥86(°)的延长段
中半径水平井	8～20	≥86	
中短半径水平井	21～85	≥86	
短半径水平井	90～300	≥86	
大位移井	<6	60～85	位移和垂深之比≥2

如果把多口定向井的井口集中到一个井场(平台)内，称为丛式井。如果在一个主井筒内侧钻出多口定向井或水平井，称为多分枝井(或称多底井)。如果定向井井眼轨道设计轴线具有变方位内容，称为三维定向井。

(9) 常规井　指所用完井钻头直径是大于或等于 152.4mm 的井。

(10) 小井眼井　指全井 50%以上井段是用直径≤152.4mm 钻头钻成的井。

8.2. 钻井方式

钻井方式也称钻井方法，指用不同钻井设备、工具和工艺技术钻成一口井的方法。随着钻井技术进步，钻井方式相应发生变化，主要包括以下 3 种。

(1) 顿钻钻井　指利用地面设备使钻头作铅垂方向运动，以冲击方式破碎岩石形成井眼的方法。顿钻钻井分绳式和杆式两种。这是最早的钻井方式，现在已很少

使用。

(2) 旋转钻井 指利用地面设备或井下动力钻具使钻头作旋转运动,以剪切方式破碎岩石形成井眼的方法。旋转钻井分钻柱转动与不转动两种。前者用转盘或顶部驱动系统使钻柱旋转,从而带动钻头转动;后者把井下动力钻具直接接在钻头上方,由动力钻具带动钻头旋转,而钻柱在一般情况下不转动。这是现在主要的钻井方式。

(3) 地质导向钻井 (geosteering drilling) 是按照钻进过程中测得的实时地层(储层)参数实时调整钻头钻进方向,使井眼轨道朝有利于达到石油勘探开发目的方向延伸的方法。它是现在正在研究发展的新的先进钻井方式,典型的系统是法国安纳聚尔(Anadril)公司的 IDEAL 系统 (integrated drilling evaluation and log)[78~80]。

8.3. 井身结构

井身结构也称套管程序,是钻井设计和施工的基础。包括一口井中套管的层数及各层套管的直径、下入深度和管外水泥返深,以及相应各井段所用的钻头直径。

一口井中各层套管按其所起的作用不同,分为表层套管、中间套管和生产套管 3 种。表层套管起封固井眼上部疏松地层、保护淡水资源不受污染,以及为安装井口装置作准备的作用。中间套管起分隔不同地层压力系统及防止井壁失稳保持安全钻井的作用,在裸眼完成井中,最后一套中间套管起生产套管作用。生产套管起封固目的层(储层)的作用,生产套管必须满足一口井投产后试油或长期采油的要求。

一口井应下入几层套管及每层套管的下入深度,主要决定于地层压力及完井方式。地层压力包括孔隙压力、坍塌压力和破裂压力 3 种,凡有明显压力台阶及压力喉道处,均应考虑下入套管分隔。

8.4. 钻井工艺

钻井工艺是在钻各种类型的井时,为完成从开钻到完井的各工序所采用的各种单项技术的总和。狭义上指从应用基础理论研究得到的各种钻井技术方法,表现为计算机软件或施工操作措施;广义上还应包括为实现各种钻井技术方法所需的各种专用设备、工具、仪器及材料等,表现为硬件。钻井工艺技术水平决定了一口井的质量、速度及费用的高低。

钻井工艺主要包括以下内容。

(1) 钻井工艺 如喷射钻井、优选参数钻井、近平衡或欠平衡地层压力钻井、深井超深井钻井技术等。

(2) 取心工艺 如常规取心、长筒取心、绳索取心、定向取心、密闭取心、保压取心技术等。

(3) 井眼轨道控制工艺 用于各类型定向井和直井防斜。包括各种形式的下部钻具组合,定向方法,以及各种井眼轨道测量仪器和井下控制工具等。

(4) 钻井液工艺 见 8.8.。

(5) 油气层保护工艺 见 8.10.。

(6) 钻杆测试工艺 主要用于探井,目的是在钻井过程中发现好的油气显示时,及时了解其产量、压力等参数,判明是否具有工业价值。包括井下地层测试器及测试方法等。

(7) 固井工艺 见 8.9.。

(8) 井下复杂及事故处理工艺 井下复杂及事故指喷、漏、塌、卡、斜、断、掉等。为解除井下复杂及事故的相应处理方法及专用工具、仪器等。

钻井技术的进步主要反映在钻井工艺上,而钻井工艺水平的提高最终落脚于钻井更好地为石油勘探开发服务上。

8.5. 钻 机

钻机是石油钻井的基本装备,按装机功率的大小形成系列产品。中国现在能生产钻深 1500~2000m 的浅井钻机和 3200~4500m 的中深井钻机,正在研制 6000m 深井钻机,并引进了一批钻深 7000~9000m 的超深井钻机。

钻机由 4 部分组成:动力系统由柴油机(或电动机)、传动装置及气控系统组成;提升及驱动系统由井架、绞车、天车、游车、大钩、转盘或顶部驱动系统及钢丝绳索组成;钻井液配制、循环及固控系统由泥浆泵、地面高压管汇、水龙带、水龙头、泥浆槽池和泥浆配制及固控设备组成;井口控制系统由套管头、封井器、液压控制装置、除气器及高压和放喷管汇等组成。

8.6. 钻 头

钻头用于破碎岩石形成井筒,是石油钻井的基本工具。按钻头的功能可分为全面钻进钻头和取心钻头;按钻头的结构和形状可分为刮刀钻头、牙轮钻头、复合片(PDC)钻头和天然金刚石钻头。以上各种类型的钻头国内均已生产,但用得较多的是喷射式牙轮钻头和 PDC 钻头。

根据地层不同特性选用相应类型的钻头和钻井参数是提高钻头使用效率的关键。国内通过喷射钻井、优选参数钻井技术的研究,以及对各油田岩石可钻性的大规模测定工作,已经形成了一套使用好钻头的技术方法。

8.7. 钻 柱

钻柱是指从地面与水龙头相接到井下与钻头相接的一条高强度中空管柱,其长度与井深基本相等。由于钻柱的外径小于钻头直径,故钻柱与井壁之间形成一环形空间,钻井液由水龙头进入钻柱内腔,经钻头到环空返出地面形成一循环通道。通过钻柱对钻头加压及使其旋转。

钻柱从上到下由方钻杆、钻杆和钻铤(或井下动力钻

具）组成。根据钻井工作的需要，在钻柱中可以装置各种专用井下工具，如稳定器、减振器、振击器和取心工具等。

8.8. 钻井液

钻井液是钻井工程重要组成部分，人们常用“钻井液是钻井的血液”比喻其在钻井作业的地位[81]。钻井液是用各种原材料和化学试剂配制成的一种流体，其性能可调控，以达到快速、安全、低成本钻井，并保护好油气层及取全取准各项工程地质资料[82,83]。钻井液要满足石油勘探、开发和钻井生产的需要，要与钻穿的地层配伍，保持井眼的完整性和储层的原始性，要满足钻井新工艺新方法的实施，要符合环境保护，使用低毒及无污染的处理剂。一般的钻井液有水基型、油基型和气体型，根据新的发展有阳离子聚合物钻井液、两性复合离子聚合物钻井液、正电胶钻井液、酯基乳化钻井液和甲酸盐体系钻井液。选择钻井液也要考虑成本，钻井液成本占钻井成本的5%～7%，复杂井、深井和水平井可达到15%。钻井液处理剂是配制钻井液的关键因素，中国处理剂根据钻井液类型发展的需求，向加强抑制性，从单一化合物向均聚、共聚、接枝方向发展，从天然产品向改性及与合成相结合方向发展（另见油田化学剂）。国内截至1993年原材料处理剂品种已达到16类，它们是土粉、加重剂、降滤失剂、增粘剂、乳化剂、页岩抑制剂、堵漏剂、降粘剂、絮凝剂、润滑剂、杀菌剂、消泡剂、解卡剂、缓蚀剂、起泡剂等266种[84～85]。美国处理剂则有18类3000多个商品牌号。

8.9. 固井

固井是完井阶段最重要的工序之一。它是将水泥注入井壁与套管间环空中，其目的是为了封隔井眼内的油层和水层。固井质量不合格会影响油井产能，不能进行增产措施，如压裂酸化，或不能进行二次或三次采油[87]。水泥环重要作用是封隔地层，要使水泥与套管和地层胶结良好，影响因素为：水泥品种特性和化学性质，水泥添加剂和反应机理，水泥浆流变性，泥浆顶替效率以及水泥浆与地层相互作用。中国产水泥品种以温度为系列，按国家标准GB分别为45℃、75℃、95℃及120℃，1988年重新审定与API标准系列共同执行。国外水泥基本品种为8类。为了适应复杂地层、深井以及各种新工艺新技术的要求，油井水泥外加剂发展较快，并形成系列，外加剂与外掺料已发展为11类220余种[88]，它们是：促凝剂、缓凝剂、降失水剂、分散剂、防气窜剂、消泡剂、减轻剂、加重剂、热稳定剂、膨胀剂、冲洗剂等，其中降失水剂、防气窜剂、减轻剂、热稳定剂、冲洗剂、隔离液等品种发展速度最快。国外六大公司（BJ服务公司，加拿大福拉斯马斯特公司，道威尔公司，哈里伯顿公司，诺斯科公司及西方石油公司）17类外加剂统计有数百种化学剂。与国外相比中国特种水泥混合物差距较大，国外目前常用的水泥混合物共17种，能应付各种复杂地层和工艺要求，而国内仅有低密度和膨胀水泥混合物，其余均尚为空白。

8.10. 保护油气层

保护油气层技术是石油勘探开发全过程重要技术措施之一，它关系到在勘探过程能否及时发现油气田和正确评价油气田储量，开发生产过程保证较高产量[89～91]。储层损害的实质是在各生产过程期间，外来流体与储层发生物理、化学和生物变化，使储层有效渗透率降低，造成油井产能和注入能力的下降。保护储层技术是多学科、多生产作业环节的系统工程，不同储层和不同井别类型，保护技术有所不同。保护储层技术包括：岩心分析，油、气、水分析，油层敏感性评价，油气层损害机理，生产过程损害因素及保护措施，油层矿场诊断及评价，效果评价及经济效益综合分析等。保护油气层技术必须在充分认识储层的基础上，对入井流体进行优选与优配，要求入井流体与储层、储层流体配伍，防止或减少储层产生各种敏感性损害，消除或抑制有关损害相对渗透率因素的产生，同时要从工程角度减少对油气层的损害[85,92]。入井流体主要指试油投产前钻开油层的钻井液，射孔时的射孔液，完井测试阶段的压井修井液。目前最常用的钻井液、射孔液、压井液为水基的改性钻井液，暂堵性聚合物钻井液，无固相清洁盐水完井液。近来正电胶钻井完井液和阳离子聚合物钻井完井液也取得了广泛的应用[93～95]。

9. 油气藏开发与开采

9.1. 油气藏开发

所谓油气藏开发，是指对一个具有工业价值的油气藏，根据油气藏实际情况，制定合理开发方案，利用各种开发技术，将油气资源最经济、最大限度地开发出来。这一过程主要包括：① 详探及油气藏基本描述；② 开发方式选择和概念设计；③ 矿场先导试验；④ 开发方案设计；⑤ 地面建设；⑥ 开发生产和不断调整完善开发策略。

9.1.1. 油气藏

油气藏是埋藏于地下的一个油气储集单元。一般说来，油气藏是由储集层（具有一定孔隙度和渗透性的地层）和盖层（非渗透性地层）组成，又受一定地质构造封挡而形成的。常见的有背斜、单斜和断块油气藏等（见6.3.）。

对一个油气藏，除要对其大小（储层厚度和面积）、油藏压力和温度做出评估外，还要对储层物性、流体饱和度、流体性质做出评估，才能对油气藏的开发价值做出全面评价。

9.1.2. 储层物理性质[96,97]

储层物理性质是油气藏品质的重要指标。它主要包括：孔隙度、渗透率、孔隙压缩系数以及非均质性。

(1) 储层孔隙度 储层孔隙度是指储层岩石的孔隙体积占岩石总体积的分数。它是储层岩石储集油气能力的一个度量，其表达式为：

$$\phi=\frac{V_b-V_G}{V_b}=\frac{V_p}{V_b} \tag{17}$$

式中 ϕ——储层岩石孔隙度；

V_b——岩石总体积，m^3；

V_G——岩石固体颗粒体积，m^3；

V_p——岩石孔隙体积，m^3。

(2) 储层渗透率 它是储层允许流体流过能力的一个度量。根据达西渗流实验结果，在线性水平系统中的层流条件下，渗透岩石的渗透率可表示为：

$$k=\frac{qL\mu}{A\Delta P} \tag{18}$$

式中 k——岩石的渗透率，D（$1D=0.986923\times10^{-12}m^2$）；

q——通过岩石的流体流速，cm^3/s；

A——岩石横截面积，cm^2；

μ——流过岩石液体的粘度，mPa·s；

L——岩石沿流动方向的长度，cm；

ΔP——岩石进出口的压力差，Pa。

上式表明，在单位压差（0.1MPa）下，通过单位正方体（$1cm^3$）岩石的流量为 $1cm^3/s$ 时，则该岩石的渗透率为1D（达西，$1D=0.986923\times10^{-12}m^2$）。

(3) 岩石孔隙压缩系数 随着油气藏中流体的采出，岩石孔隙中流体压力（油气藏压力）的减小，储层岩石在上覆岩层的压迫下，孔隙体积要减小。其减小的程度正是储层弹性能量的一个度量。其表达式为：

$$C_f=\frac{\Delta V_p}{V_p\Delta P} \tag{19}$$

式中 C_f——岩石孔隙压缩系数，MPa^{-1}；

V_p——岩石孔隙体积，cm^3；

ΔP——油藏压力的改变，MPa；

ΔV_p——油藏压力改变 ΔP 所对应的孔隙体积的变化量，cm^3。

(4) 储层的非均质性 储层的非均质性直接影响到油气藏中流体的流动特征，因此在开发设计中必须对其给予充分地考虑，以尽量避免它的不利影响。

造成储层非均质性的主要原因是沉积环境的不同。如果整个储层沉积过程中沉积环境变化不大，则储层就比较均质，如果沉积过程中沉积环境多次改变，则储层的非均质性就比较严重，甚至在储层内部形成多个非渗透夹隔层，使储层成为“千层饼”式的层状储层。

9.1.3. 流体饱和度[96,97]

油气藏储层孔隙中，一般情况是充满油和水或气和水。单位岩石孔隙体积中油、气和水所占孔隙体积的分数，即称之为它们各自的饱和度，其表达式为：

$$S_o=\frac{V_o}{V_p}=\frac{V_o}{\phi V_b}\times100$$

$$S_g=\frac{V_g}{V_p}=\frac{V_g}{\phi V_b}\times100 \tag{20}$$

$$S_w=\frac{V_w}{V_p}=\frac{V_w}{\phi V_b}\times100$$

式中 S_o，S_g，S_w——分别为油、气和水的饱和度，%；

V_o，V_g，V_w——分别为岩石孔隙中油、气和水的体积，cm^3；

V_p，V_b——分别为岩石的孔隙体积和总体积，cm^3；

ϕ——岩石的孔隙度。

油气饱和度是油气藏储层含油气丰度的度量指标。

9.1.4. 油气藏及其流体性质[97,98]

(1) 油气藏分类 不同的烃体系，在油气藏条件下表现出不同的性质（包括状态）。因此在正式开发前，要对油气藏流体做出评价，以便采取不同的开发策略，使油气资源得到有效的开发。

一般是根据地面油的密度（ρ_o，g/cm^3）来分类，但并不严格，只是经验地划分。当流体密度接近分界限时，到底属于哪一类，要由流体相态图确定。油气藏的分类有如下几种。

a. 沥青油藏 $1.000<\rho_o<1.048$。这类烃在油藏条件下基本为半流体，其粘度5000～1000000mPa·s，油中几乎不含气。

b. 重油油藏 $0.934<\rho_o<1.000$。这类油藏油比较粘稠，其粘度一般在100～5000mPa·s，含有少量气（$<9m^3/m^3$）。

c. 一般油藏 $0.876<\rho_o<0.934$。这类油藏的溶气量一般在9～$90m^3/m^3$之间，粘度在2～100mPa·s之间，体积系数在1.10～1.50之间。

d. 挥发油藏 $0.780<\rho_o<0.876$。这类油藏油的特点是原油粘度较小，一般在0.25～2mPa·s；溶气量较大，一般在90～$500m^3/m^3$之间；体积系数也比较大，一般在1.50～3.00之间。它的相态图如图24所示。油藏原始条件是点1，它处于临界点的左边，但比较接近临界点。在地面分离条件下，除部分仍为液态外，大部分为气体。

e. 凝析气藏 $0.792<\rho_o<0.876$。这类油气藏的特点是凝析油的粘度低，一般在0.215mPa·s左右，生产气油比大，一般在500～$2700m^3/m^3$，它的相态图如图25

所示。气藏原始条件点 1 处于临界点右边，气藏中的流体为气态。但采到地面分离后，除大部分仍为气态外，还有一定量的凝析油。

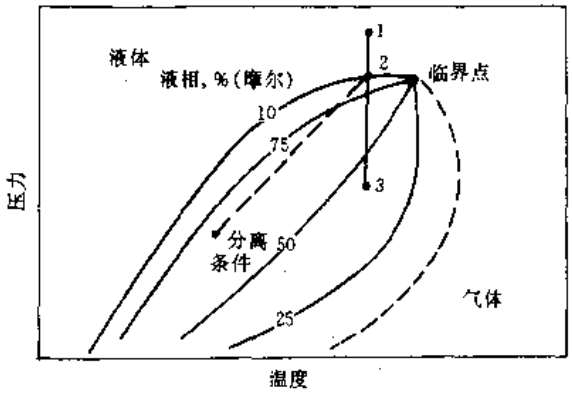


图 24　挥发油的典型相态图

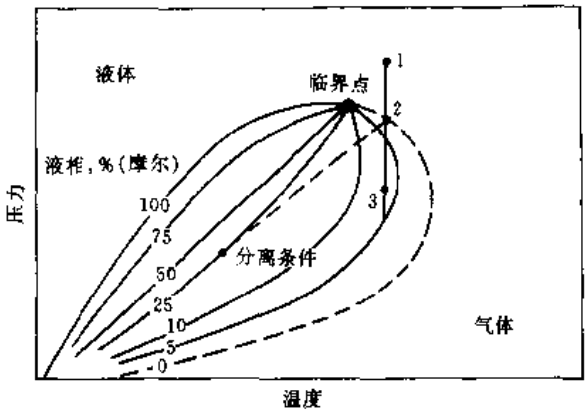


图 25　凝析气的典型相态图

f. 湿气藏　$\rho_o<0.739$。这类气藏生产的凝析油其粘度一般在 0.25mPa·s 左右，生产气油比一般在 2700～18000m³/m³ 之间。它的相态图如图 26 所示，原始气藏条件为点 1。采到地面分离后，大部分仍为气态，但有少量凝析油。

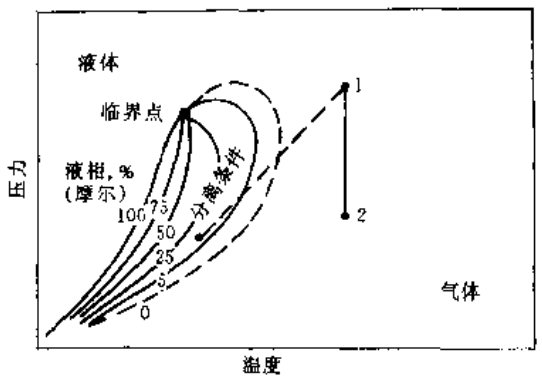


图 26　湿气的典型相态图

g. 干气藏　这类气藏中的流体主要为甲烷，含有少量的乙烷、丙烷和丁烷。它的相图如图 27 所示，在原始气藏条件 1 点为气态，采到地面分离后，仍都为气态。

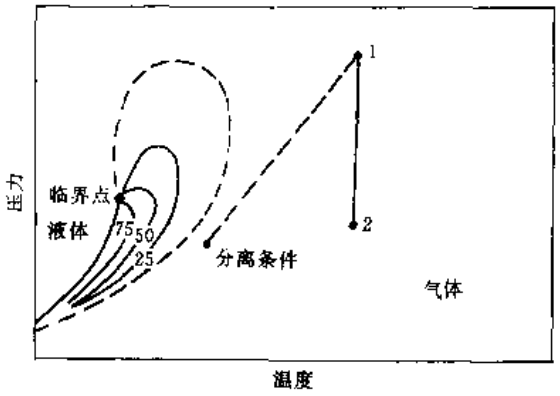


图 27　干气的典型相态图

（2）烃类流体性质分析　油气藏开发的对象是油气烃类物质。为了有效的开发这些烃类资源，必须对它们的性质有所了解。根据开发的需要，对气态烃和液态烃有不同的分析方法。

a. 气态烃的分析　主要测定气体的组成和相对密度，然后根据实际气体状态方程，确定它的性质。

$$PV=znRT \tag{21}$$

式中　P ——气体压力，MPa；

V ——气体体积，m³；

n ——气体的物质的量，kmol；

T ——气体温度，K；

z ——气体偏差系数。

b. 液态烃的分析　对液态烃主要分析项目有：①地层油的组成，从 C_1 到 C_{7+}❶（或 C_{11+}）的摩尔百分数；②地层油密度（指油藏温度和压力下的密度，g/cm³）；③地层油的压缩系数（饱和压力以上的单位体积的地层油，当压力改变单位压力时的体积变化率，1/MPa）；④饱和压力（在油藏温度下油中开始脱出气体时的压力）；⑤地层油粘度（在油藏温度和压力下油的粘度 mPa·s）；⑥溶解气油比（单位体积油罐油，在油藏温度和压力下所溶解的气体量（标准状态），m³/m³）；⑦油的地层体积系数（单位体积的油罐油在油藏条件下溶有气时的体积）。

（3）地层水的性质

a. 地层水的矿化度　地层水中一般都含有钙、镁、钾、钠、锂等金属的盐类物质，每升地层水中的总含盐量称为地层水的矿化度，mg/L。

b. 地层水的类型　根据地层水中主要离子的 mmol 量，大致将地层水分为氯化钙（$CaCl_2$）型、氯化镁

❶ C_{7+} 代表 C_7 以上的所有组分。

($MgCl_2$)型、碳酸氢钠型($NaHCO_3$)和硫酸钠(Na_2SO_4)型。

c. 地层水的物理性质 根据开发的需要，对地层水也要测定它的密度、压缩系数、地层体积系数以及粘度等物理性质。

9.2. 油气田的开发方式、开发层系和井网

9.2.1. 开发方式[99~101]

对一个油气藏要做到合理开发，首先要根据油藏实际条件(包括油藏构造、油层物理性质、流体性质和油藏本身的能量等)和环境(交通、地面条件等)决定合适的开发方式。常用的开发方式有如下几种。

(1) 消耗式开采 这种开发方式是利用油气藏本身的能量来采油和气。根据主要能量的不同又分为弹性能量开采、溶解气驱开采、边底水能量的水驱开采、重力泄油开采和气顶膨胀式开采。

(2) 保持压力开采 这种开采方式是在采油气的同时，通过注入井向油藏中注入一些介质，使油藏保持在一定的压力水平，并把油气驱向生产井，从生产井采出。这种开采方式中应用最普遍的是注水开采，少量采用注气开采。

(3) 热力采油 这种开采方式多用于重油的开采，因为这种油流动性很差，需要加热使其成为易于流动的流体才能将它采出。根据加热方式不同又分为注蒸汽采油和火烧油层采油。

9.2.2. 开发层系[99~101]

在一个油气地质构造中，往往有多个含油气层，有时多达几十层。如果用一套井网笼统开发所有层，则因各层之间物理性质、流体性质和能量的差异，不可能都得到有效地开发。但是如果每层用一套井网，则又不经济。因此需要把某些层组合在一起，用一套井网来单独开发。每套井网所开发的油气层组合称一套开发层系。组合的过程为层系划分。

正确合理地划分并确定开发层系是油气藏开发的一项基本部署，其目的是用尽可能少的投资，有效地开发出地下的资源。一个多油层油田，划分多少个开发层系，取决于多种因素，但一般的划分原则是：①每一开发层系都要有一定的储量和产能；②每一层系都能取得一定的经济效益；③各开发层系间必须具有良好的隔层，确保层系间互不干扰；④把储层性质、流体性质、构造形态和边界相近的划在同一开发层系；⑤开发层系不宜划分过细，分层开采工艺能解决的尽量采用分层开采技术；⑥分层系开采的总效益要大于笼统开采的效益。

一个多层油田，可能划分出不同数量的开发层系，并且有多种组合。在这种情况下，要把各种划分结果进行综合分析，从中选出最佳的开发层系划分方案。

9.2.3. 开发井网[97,102]

每一套开发层系中的油气资源，都是通过生产井采出的，有的为了补充能量还要打注入井。这些按一定形式布置在油气藏上的生产井和注入井称为开发井网。

井网如何布置取决于油藏条件和开发方式，目的是能有效的控制和开发地下资源。

在布井方式上有规则井网和非规则井网。一般说来，对一些小断块油藏或一些特殊构造形状的油藏，不是采用规则井网，而是把井打在最有利的部位；而对一些具有一定面积的大油藏，多采用规则井网。规则井网又有行列井网和面积井网之分。

井网密度取决于对油藏的控制程度、开采速度要求和经济效益。一般说来，对于气藏，由于气体易于流动大都采用稀井网，而对于热采重油油藏，由于重油不易流动以及充分利用热能而采用密井网。

9.3. 石油开采技术

将石油自井底开采到地面的各种工艺技术称为石油开采技术。主要有开采方式、油田注水、增产增注、油田堵水、生产井和注水井调整吸水剖面、防砂、清蜡、防垢、提高采收率等。

9.3.1. 石油开采方式[102~103]

(1) 自喷采油 利用油藏本身的天然能量，经地层渗流、油井井筒垂直管流、嘴流(油嘴)和出油管流4个过程将地下原油举升到地面。

(2) 人工举升采油 当油藏本身的能量不足以将地下的石油和天然气举升到地面时，采用各种人工力量将油藏中的石油和天然气举升到地面的开采方法。

根据世界各国油田的概略统计，目前人工举升采油大致有下列几种：①游梁式抽油机抽油(有杆泵抽油)；②电动潜泵抽油；③气举采油；④水力活塞泵采油；⑤喷射泵采油；⑥其他方法。

根据罗斯洛克(Rothrock)对518867口井的统计分析，有481146口为人工举升井，占92.7%，其中有杆泵抽油占85.2%，气举升占10.8%，电动潜油泵占2%，水力活塞泵占2%。

人工举升法采油设计的理论基础是多相流的相关公式，特别是气举、电动潜油泵和喷射泵3种举升方式更为重要。

a. 游梁式抽油机抽油(有杆泵抽油) 在地面安装抽油机，由地面电动机通过减速箱带动连杆游梁，使悬挂在抽油机驴头上的抽油杆柱形成上下往复运动，带动井下的抽油泵，将地层中的流体不停地抽入井筒并举升到地面。游梁式抽油系统如图28所示。

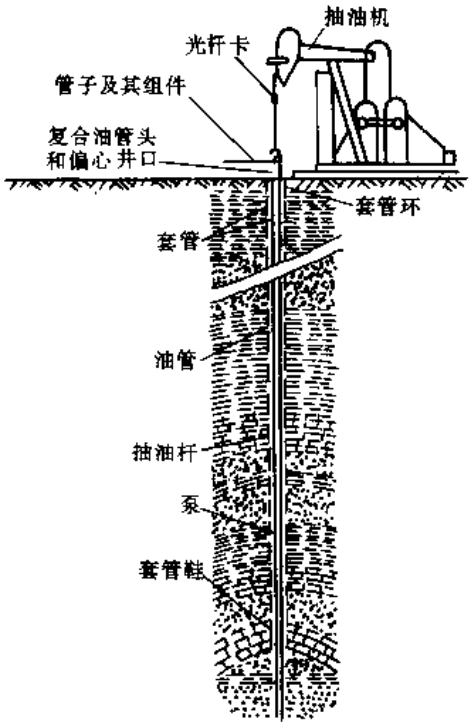


图 28　游梁式抽油系统图

有杆泵抽油的测试技术主要包括示功图测试和动液面测试。用示功仪测量和计算光杆载荷、最大载荷、最大扭矩和功率需要量。用示功仪在抽油机运转过程中做出的示功图，优化抽油参数。用回声仪测量的环空中的动液面高度，用以选择最佳挂泵深度和工作参数。

有杆泵抽油的井下诊断技术，60 年代 S. G. 吉布斯用波动方程求解法，将地面示功仪所测得的示功图转换为井下任一深度的示功图，消除了由于杆泵变形、阻尼作用以及弹性振动等方面的影响，形成了精确判断井下泵工作状态及井下诊断技术的理论基础。

b. 水力活塞泵采油　在井下油管柱内安装由液力马达和活塞泵组成的水力活塞泵，然后将动力液注入油井并投入柱塞泵的游动凡尔总成，利用动力液所产生的流体动力推动井下液力马达往复运动，液力马达通过活塞杆带动抽油泵，将井下流体举升到地面。

水力活塞泵系统由动力液系统、地面注入泵、控制管汇、井口和井下油管以及泵等组成。

动力液系统，包括动力液的贮存、泵送，循环和处理整个系统。可分为两大类：闭式系统，井下动力液与采出液各自保持独立并不相混的系统；开式系统，动力液与采出液在井下相混，以混合液被采出地面。

c. 井下电动潜油泵开采技术　用井下电动潜油多级离心泵，通过井下电动机带动，将井下原油举升到地面的开采技术称井下电动潜油泵开采技术。

井下电动潜油泵由多级叶轮和导轮组成。分多级串联离心泵，其主要工作原理为当电动机带动泵轴旋转时，泵轴上叶轮内的流体受到离心力的作用，沿流道被甩向四周，使压力和速度同时增加被引向上一级叶轮，这样逐渐增加流体压能，达到一定的扬程，而将流体举升到地面。

井下电动潜油泵系统由井下潜油电泵、油气分离器、井下潜油三相鼠笼式异步感应电动机、井下保护器、电力传送电缆、地面变压器、控制屏测试系统等组成。

d. 气举采油技术　油井停止自喷后，利用压缩机或油气井产出的天然气的能量，将天然气压入井内，降低井筒内混合液柱的密度，使油井在较低的流体压力下恢复喷油能力，将液流举升到地面的采油方法称为气举采油技术。

气举的主要井下装置有注气管柱、气举阀、气举工作筒、偏心投捞工具等。

连续气举是将天然气连续注入气管，使井底形成足够的压差，将地层流体随气体一起举升到地面。

间歇气举是用间歇控制器或特定的阀门将天然气有控制地，按选定的周期注入井中，将地层流体举升到地面。

气举装置主要有：①开式装置（油管不带封隔器，气体自油套环形空间注入，被举升的流体自油管产出）；②半闭式装置（用封隔器分隔油套环形空间，气体自油套环形空间注入，经工作凡尔进入油管举升地层流体）；③闭式装置，油管带封隔器，并在油管鞋安装一个单流凡尔，以防止气体压力作用于地层，其工作原理与半闭式相同；④箱式气举装置，使用双封隔或其他装置，在气举井井下形成汇聚液体的空间，达到气举所能达到的最低井底流压，获得最高的气举产量。

e. 喷射泵（射流泵）采油　喷射泵与普通水力泵相比有较高的采液（气）能力，适用于含砂和含气井，但因其泵效低而阻碍了其大面积推广应用。喷射泵由泵筒、喷嘴、混合室、喉管、扩散管等组成，如图 29 所示。

动力液高压注入后，经喷嘴射入混合室，并携带将进入混合室的地层流体经喉管、扩散管而反循环采出地面。

9.3.2.　油田注水技术

利用地面注水设备，通过注水井，将合乎油田开发要求的水注入油层，以保持油藏压力，将地层原油驱替到地面的整个过程称为油田注水技术。

（1）注入水和水质标准　根据油藏的地质特点和注水工艺技术要求，对不同类型的油藏制定出相应的标准，大致内容为：悬浮物含量＜2.0～3.0mg/L，滤膜系数＜15；固体含量粒径＜2～3μm，溶解氧≤0.05mg/L；含油＜10μg/L，腐蚀率 0.075mm/a；细菌含量 SRB≤10^2 个/mL，TGB≤10^3 个/mL；CO_2 含量≤10mg/L，H_2S 含量≤10mg/L。

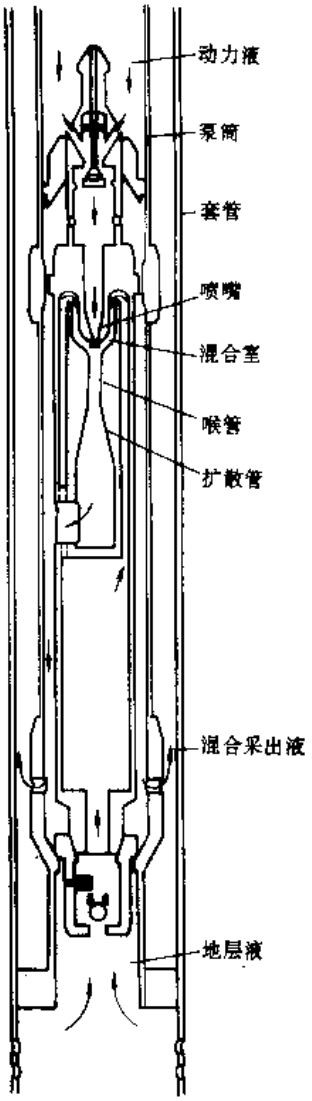


图 29 喷射泵工作原理图

其中各项指标的数值大小随油田和储层的特性不同而有所变化。

(2) 注水管柱 注水管柱包括油管柱、井下封隔器、井下配水器、水力锚、油管长度补偿器等。

分层注水管柱有油套管分注工艺管柱，空心配水工艺管柱，偏心配水工艺管柱等。

(3) 注水地面设备和流程 地面注水设备包括注水泵，多数采用多级高压离心泵，也可采用柱塞高压泵。

水质精细过滤装置有蜂房式管状过滤器，纤维球过滤器，微孔烧结管过滤器等。

除氧隔氧装置有天然气密闭装置，氮密闭隔氧装置和油密闭隔氧装置等。

9.3.3. 油藏增产技术[104~107]

采用人工的方法，对储层进行处理，达到增加产出的目的，其工艺和技术称为油藏增产技术。目前世界各油田普遍采用的有水力压裂技术、酸化技术、中高含水期的堵水调剖技术、疏松易出砂油藏的防砂技术等。

(1) 水力压裂技术 自地面经过井筒向油层注入高压流体，迫使储层产生裂缝，然后对裂缝用支撑剂充填，以增大其导流能力，达到增产原油的目的。多年来发展起来的压裂配套技术，如整体优化压裂技术，即从油藏整体出发，以提高油藏波及效率为目的的进行压裂材料和施工参数优化，达到增产和提高阶段采出程度；限流压裂技术，即以控制射孔密度，高排量注入压裂液，迫使近井地带各射孔段产生高压，一次施工压开多条裂缝；投球选择性压裂技术，自地面用投球器投入不同密度的塑料球，用以堵塞压开裂缝井段的射孔孔眼，达到一次压开多层的施工技术；封隔器分层压裂技术，用封隔器，滑套等井下工具组合形成压裂管柱，一次施工压开多层；高能气体压裂技术，即利用推进化学药剂在井下快速燃烧产生高温高压气体，迫使井壁形成多向、多条裂缝以达增产的新技术等。

a. 地应力测量及应用 地应力分3个互相垂直但不相等的主应力。测量的方法有多种，最常用的有微型压裂法、差应变曲线分析法、岩石凯塞效应法、地层井壁崩落法测定应力方向、古地磁法测定应力方向和井下微地震波确定水平主应力方向等。一般水力压裂所形成的裂缝都垂直于最小主应力的平面。应用地应力可以优化压裂设计，优化开发井网部署等。

b. 压裂液 压裂液是水力压裂施工的重要材料，它的主要作用是传导压力于地层，迫使地层形成人工裂缝和传输用以支撑已形成裂缝的支撑剂。最初使用的压裂液为油基液，其中包括使用原油等。50年代末期逐步扩大使用胍胶稠化的水基压裂液，60年代末开始使用交联的胍胶压裂液，后经改进使用改性的羟丙基胍胶压裂液，并逐步大面积推广应用，目前约有70%的施工用胍胶或改性胍胶压裂液（见油田化学剂）。

c. 支撑剂 压裂作业中用以支撑所形成的人工裂缝的固体颗粒为支撑剂。其主要作用是支撑压裂中已形成的裂缝，防止裂缝闭合，保持压裂裂缝具有设计的导流能力。所谓导流能力为被支撑裂缝的渗透率与其宽度的乘积：

$$FRCD=K\cdot W_f$$

式中 K——裂缝的渗透率；

W_f——被支撑裂缝的宽度。

世界上最早使用的支撑剂为石英砂，40年代以后逐渐发展形成两大类支撑剂，即脆性支撑剂，如石英砂、玻璃珠、陶瓷珠、陶粒等；其次是韧性支撑剂，如铝球、金属丸、核桃壳等。由于砂子价格便宜，容易获取，因而一直被广泛采用，但因其本身强度不高，不能用于深井或闭合压力高的井。

在中国各油田都有自己的砂子采集地，常用的有0.5～0.8mm兰州安宁堡砂，0.5～0.8mm兰州安宁区碱水沟砂，0.5～0.8mm，0.8～1.2mm岳阳砂，0.6～1.0mm内蒙古奈曼旗砂，0.8～1.2mm福建福青砂等。

随着压裂层深度的不断增加，需要强度较高的支撑剂。中强度支撑剂主要为陶瓷类支撑剂，其密度为2.7～3.3g/cm³，适应于闭合应力34.5～68.9MPa（5000～10000psi）。高强度支撑剂是烧结铝钒土和氧化锆类支撑剂，密度为3.4g/cm³左右，用于高闭合应力的地层。近年来国内随着压裂技术的发展，形成了适合于各类油藏的压裂支撑剂。初步形成的系列有：低密度低强度石英砂，适用于1500m以内的地层；低密度中强度支撑剂，适用于1500～2500m地层；低密度高强度支撑剂，适用于2500～4000m地层；中密度高强度支撑剂，适用于4000～6000m地层。目前除石英砂外，烧结铝矾土（陶粒）支撑剂在中国也得到了较广泛的应用。

（2）酸化　在低于破裂压力和破裂排量的情况下，将酸注入地层，破除地层中原有的伤害，对油气流动通道进行扩大处理，从而提高油气产量或注水井的注入量的作业，称为酸化，或称酸处理。常用的酸有无机酸，如盐酸和硫酸；$C_{1\sim8}$的有机酸，如甲酸、醋酸、丙酸及其混合物，或有机酸和无机酸的混合物。

a. 盐酸处理　主要用于碳酸盐岩地层处理，其作用是溶解储层中的碳酸盐类，形成新的通道，提高其渗透率。反应如下：

$$CaCO_3+2HCl\longrightarrow CaCl_2+CO_2+H_2O$$

$$CaMg(CO_3)_2+4HCl\longrightarrow CaCl_2+MgCl_2+2CO_2\uparrow+2H_2O$$

盐酸的浓度为10%～15%左右，但为了提高处理效果，有时也用浓度为30%以上的酸。

b. 土酸处理　主要用于砂岩地层的基质酸化，其目的是溶解损害渗透率的物质，如硅酸盐矿物及侵入的泥浆或水泥浆滤液等。土酸为盐酸与氢氟酸的混合液，注入氢氟酸前先注入盐酸作为前置液，其目的是防止不溶物或微溶物的沉淀。

c. 氟硼酸处理　为减缓酸的反应速度，使酸进入油层深部，以提高处理效果，采用氟硼酸处理。氟硼酸由二氟化铵和盐酸混合而成。为减少酸处理过程中对容器、管道的腐蚀，在酸液中加入缓蚀剂。缓蚀剂可分为无机缓蚀剂，如碘化钾、砷酸钠等；有机缓蚀剂，如甲醛、辛炔醇等。

为了不使高浓度的酸液在近井地带反应完毕，能进入地层深部反应，加入缓速剂。常用的有烷基碳酸钠、烷基苯磺酸钠、烷基三甲基氯化铵、烷基氯化吡啶等。

9.3.4. 油井堵水和注水井吸水剖面调整技术[108,109]

注水开发油田的中后期控制油井出水和调整注水井的吸水剖面是提高注水开发采收率，改善注水开发效果的一项重要技术。

油井堵水和注水井吸水剖面调整主要分为机械方法和化学方法。化学堵水和调整吸水剖面技术，到90年代中国研制并现场应用了约70多种化学堵剂，按照其作用机理可分为如下几类。

（1）沉淀型无机盐类堵水化学剂　常用于油田的有双液法水玻璃氯化钙堵水技术，即用清水或油做隔离液将水玻璃、隔离液和氯化钙依次注入地层。随着注入液的往外推移，隔离液所形成的隔离环厚度越来越小，直至失去隔离作用，使两种液体相遇而产生沉淀物，达到堵水的目的。

（2）聚合物冻胶型堵水，调剖化学剂　该类化学剂包括聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、木质素磺酸盐和生物聚合物黄原胶与各种交联剂反应所形成的冻胶。它的作用机理主要是聚合物冻胶对出水或吸水高渗透层或大孔道形成物理堵塞作用。聚合链上的反应基团与交联剂作用后形成网状结构，呈粘弹性的冻胶体，在孔隙介质中形成物理堵塞，阻碍水流通过。未被交联的分子及其极性基团，可卷缩在孔道中或称为孔隙空间捕集，也具有阻碍水流动的作用。同时，分子链上的极性基团与岩石表面相吸附，提高了堵水效果。

注水井调剖剂TP-910，其反应原理为：单体AM、引发剂、交联剂及其他控制添加剂存在下，在地层温度下就地进行交联聚合反应，产物粘度高、强度大、有体膨性，可堵塞大孔道，且对注入水有增粘作用，可改变水的流度，改善驱油效果（见油田化学剂）。

（3）颗粒型物理堵塞类调剖剂　其作用原理都是物理堵塞作用，常用的有果壳、青石粉、石灰乳、搬土、轻度交联的聚丙烯酰胺、聚乙烯醇粉等。其中搬土具有轻度体膨性，聚丙烯酰胺和聚乙烯醇在岩石孔隙中吸水膨胀性好，可增加封堵效果。

石灰乳复合堵剂，其化学反应原理为石灰粉与水结合后迅速反应，生成凝聚结构的$Ca(OH)_2$胶体粒子，在地层水中CO_2的作用下，可继续发生如下反应：

$$Ca(OH)_2+CO_2+nH_2O\longrightarrow CaCO_3+(n+1)H_2O$$

配方中加入水泥后，水硬性胶结材料和碳酸钙一起，进一步增强石灰浆的凝聚结构并使之成为凝固体，从而对地层大孔道产生堵塞能力。

（4）泡沫类堵水、调剖化学剂　根据成分的不同可分为二相或三相泡沫。其主要配方为：干水泥（或搬土）、氯化钙、发泡剂（ABS或AE1910）。

克拉玛依油田利用ABS为起泡剂，CMC为稳定剂加搬土形成三相泡沫。三相组分混合后，产生稳定的泡沫流体，在注水层中迭加的气液阻效应——贾敏效应，改变吸水剖面。如用干水泥则反应后生成水泥石，泡沫水泥浆

在高含水饱和带硬化封堵吸水大孔道或高渗吸水层段。

(5) 树脂类堵水化学剂 油田上曾用做永久性堵水剂，主要有脲醛树脂、酚醛树脂、环氧树脂、糖醇树脂、热缩性树脂等。其主要作用原理是各组分经化学反应形成树脂类堵塞物，在地层条件下固化，造成对出水层的永久性封堵。如酚醛树脂堵水剂，其化学反应分两步进行，先将苯酚与甲醛在酸性或碱性条件下制成羟甲基酚和多羟甲基酚混合物。以该混合物为原料在酸性条件下和硬化催化剂存在下进一步聚合成热固性树脂。

(6) 其他堵水剂

a. 浓硫酸 浓硫酸注入地层后与地层中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 产生 $CaSO_4$、$MgSO_4$ 沉淀，在地层形成堵塞。浓硫酸对管线没有腐蚀。由于浓 H_2SO_4 遇水放热还可清除井筒周围的积蜡。硫酸价格便宜，但施工不安全，油田多不使用此方法。

b. 活性稠油堵水 活性稠油堵水是把活性稠油注入出水层，使岩石表面粘附一层稠油，这样稠油本身既可产生物理堵塞，也可使岩石表面亲油，降低水相渗透性减少出水。稠油来源容易、价格便宜、还可回收，是一种有效而值得推广使用的方法。

c. 水泥类 水泥堵水剂的种类有：水基水泥、油基水泥和水泥聚合物堵剂等。水基水泥是最早使用的堵水材料，后来发展为油基水泥。油基水泥具有一定的选择性封堵作用。近年来又发展为水泥聚合物。

一般水泥类堵水剂用于下列含水井：下部高渗透薄夹层，高渗透薄底层，油层与水层串通的油井，各分层压力相似的油层水淹层和吸水能力高的水淹层。

水泥类堵剂强度高，价格便宜，但不易进入深层封堵。

深部调剂技术是最近发展起来的将化学剂顶替到油层深部后再形成冻胶，封堵水流大孔道或高渗透层，迫使液流改向，扩大波及体积提高采收率的新技术并取得明显效果。如美国怀俄明州的 Campbell Rainbow Ranch 开发装置用胶态分散凝胶(CDG)使油藏深部液流改向，取得好效果。

9.3.5. 提高石油采收率技术[110~113]

在石油工业的早期，人们都是利用油藏自身的能量采油。这种方式采油一般采收率都很低（大都低于15%），有些采油的速度也低。自从发明了注水技术后，使石油采收率大大提高了一步，注水开发的油藏平均采收率达35%左右。但是有些油藏不适合注水开发（如凝析气藏和重油油藏），即使适合注水开发的油藏，仍有大约65%的资源采不出来。为了充分地开发利用石油资源，人们研究了多种提高采收率方法，其中有热力采油、化学采油和混相采油等方法。

(1) 热力采油技术 所谓热力采油法就是给油藏加入一定的热能，使油变稀而易于采出。因此这种方法多用在重油开采上。按照向油层加热方式的不同，热力采油常用的有3种方法：

a. 蒸汽吞吐开采法 这种方法是向油井内注入一定量的蒸汽，将近井地带的油层加热，使油的粘度降低，然后开井生产。当油井产量降到某一水平后，再向井中注入一定量的蒸汽，这样反复注汽和生产，因而也称循环注蒸汽。这种方法虽提高了产量，但采收率比较低，一般只有10%～15%。

b. 蒸汽驱法 这种方法是通过注入井向油层连续注入蒸汽，加热地层中的原油，并把它驱向注入井周围的生产井，并从那里采出。这种方法效率高，一般采收率可达40%～60%。

c. 火烧油层技术 通过注入井向油层注入空气或氧气，利用油藏流体热裂解产物做燃料，形成热力、挥发烃、烟道气的综合驱动，将油驱向生产井。

(2) 化学剂驱油技术 这类提高石油采收率采油方法是向注入剂(水)中加入化学剂，以降低油水界面张力，提高驱油效率或增加注入水的粘度，增加水的流动阻力，从而提高注入剂的波及效率。这类方法中，目前应用较广的有3种：

a. 聚合物驱 即向注入水中加入一定量的高分子聚合物，提高注入水的粘度，扩大水的波及体积，从而提高采收率。

b. 表面活性剂驱 这一方法是向油藏注入一定量的表面活性剂溶液，以提高注入剂的驱替效率，从而提高石油采收率。

c. 碱水驱 向油层注入碱溶液，使之与油中的有机酸反应生成表面活性剂，从而达到降低油水界面张力，提高采收率。

(3) 混相驱 所谓混相驱是向油层注入烃气、二氧化碳、氮气或烟道气，使之与地下烃发生混相，从而提高采收率。

9.3.6. 水平井开采技术[114]

水平井在油田开发中是改善开发效果，提高采收率的一项经济、有效的技术。主要用于以下方面。

(1) 老井的后期挖潜 美国的密执安州 Trendwell 油公司，在不产油的枯竭油井侧钻，水平井段 76.505m 到尼亚加拉礁，使干井变为日产油 41.7m^3 的活井。尤他州 Skyline 油公司，对不出油的井钻水平井，水平段 45m 和 145m，使6口死井变活，日产油 5.78m^3。

(2) 灰岩裂缝油藏开发 丹麦 Maersk 公司用水平井开发埋深 457.2～609.6m 的白垩层，日产油量较直井高2～4倍。美国德州奥斯汀白垩层，水平井开发也取得好效果。

(3) 提高海上油田的开采速度 美国 BP 公司在北

海油田 Cyras 区块采用水平井开发，初期日产油为 953.9m³，远远大于常规直井。

中国南海东部石油公司在流花 11-1 油田用直井、斜井和水平井开采进行试采对比，求得如下结果：直井 LH11-1-3 累计生产 48.45d，平均产油 476m³/d；斜井 LH11-1-5 累计生产 57.02d，平均产油 1032m³/d；水平井（水平段长 599.5m）LH11-1 累计生产 116.5d，平均产油 1216m³/d。

(4) 提高裂缝性页岩油气藏单井产量 美国 Meria-ian 公司在威灵顿盆地，用水平井开采埋深 609.6～914.4m (2000～3000ft) 的裂缝性页岩油气藏。水平井产油 41.0～43.7m³/d (258～275bbl/d)，产气 3.1×10^6～8.5×10^6m³/d (110×10^6～300×10^6ft³/d) 而邻近的直井产油 9.5m³/d (60bbl/d)，产气 0.99×10^6m³/d (35×10^6ft³/d)。

意大利 Elf-Italiana 公司在意大利马雷岛用水平井开采埋深 487.7～609.6m (1600～2000ft) 的裂缝性油气藏。水平井的产量为直井的 7～10 倍。

(5) 减缓底水油藏的水锥，减少产水量和减缓油藏压力下降 如荷兰 Unocal 公司在赫尔德海上油田则采用水平井开采，阿拉斯加和加利福尼亚州也用以减少水锥。

(6) 提高薄油层单井产量 Acro 油公司在印尼爪哇海埋深 304.8～762.0m (1000～2500ft) 的薄油层钻 9 口水平井，其平均单井产量较同一油田的直井高 5.4 倍。

(7) 提高重油油田注水开发单井产量 埃索资源加拿大有限公司在加拿大诺曼井油田钻水平井开采，使该重油油田日产油量由 476.9m³ (3000bbl) 增加到 4451.6m³ (28000bbl)。

10. 油气集输及贮运[115]

油气集输的任务是将地下采出的流体在矿场集中起来，进行必要的分离处理，成为符合要求的原油、天然气和副产品。

副产品的品种和数量随地层流体的组成差别而不同，其中可能有硫、氦、液化石油气和天然汽油。乙烷及更重一些的组分可作为石油化工原料，但必须有很大的批量，才能有较好的经济效益。

10.1. 集油和集气

油井和气井采出的流体，一般都是通过管道集中后再进行处理。井数较多时可若干口井先通过管线集中到计量站（需要进一步增压的又称为计量接转站），而在气田则习惯称为集气站（兼有调压和初步分离功能），然后通过管线再集中到中心站进行处理。

10.2. 油气处理工艺

(1) 油气水的初步分离 地下采出的流体，包括油、气和水。一般都是利用密度不同，在分离器中进行初步分离。因为分出的气中还会有直径 0.1mm 或更小的液滴；油中还会含有乳化水和小气泡（直径一般为 1mm 左右或更小）；水中也会有乳化状态的微小油滴。这些不可能单靠简单的重力分离将油、气和水完全分开。

越轻的组分越容易气化，较重的组分但也会随着有少量气化，结果是分出的气中，会含有沸点较高的重组分（呈气态），同时油中也会溶有较轻被认为是气体的组分（以液态溶解在油中），这和上述的气中有液滴或油中有气泡是不同的概念，也不能简单地靠重力将不同组成截然分开。

(2) 原油稳定 经过初步分离的原油，还含有丁烷及更轻的组分，因此蒸气压还比较高（高于汽油）。此外油中同时还带有未分出的气泡。如直接进入常压贮罐，将会有较大的蒸发损失 (≥0.5%)。

原油稳定的目的是通过降低蒸气压的办法来降低损耗，并不要求按组成严格分开。一般只需达到原油的蒸气压不超过当地大气压。常用办法如下。

a. 负压分离 原油在绝对压力约 70kPa 下进行再分离，这种方法适用于含气少的较重原油。

b. 加热闪蒸 原油适当加热后，在正压下再次分离，主要用于含气较多的轻质原油。

c. 提馏法 通过只有提馏段的塔，分出轻组分。由于设备较多，只适用于凝析油或很轻的原油。油中如含有硫化氢，也可通过此法脱除。

(3) 原油脱水 粘度较低的原油，适当加热即可分出乳化水。乳化程度较重的，需要加入破乳剂，一般称为热化学脱水。高压电场可很好破乳脱水，电压约为 20.50kV。很难破乳的原油往往需要同时采用上述几种方法。

(4) 含油污水处理 原油脱出的水会含有油滴，有时还呈乳化状态，单靠重力沉降很难满足要求，还需加适当的化学剂促使油滴凝聚。采用斜板沉降或加气浮选和近年来新发展的水力旋流器可加快油水分离和减小设备尺寸。

中国的油田多数采用注水开采，经处理后的水可注入油层，从而减少环境污染。

(5) 天然气的露点控制 露点控制是为了防止输气管道内的气体温度低于露点时冷凝出水或液态烃，液态的水或烃也会增加管道阻力。含有硫化氢或二氧化碳的天然气，在有液态水时会腐蚀钢材。气中的甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和硫化氢都能与水生成固态的水合物而造成管道堵塞。水合物的生成温度随压力升高和气中重组分增多而增高，压力在 10MPa 以上时，水合物生成温度可达 25℃左右。

常用的露点控制方法有以下几种。

a. 吸收法 一般用吸水能力很强的甲醇、二甘醇或

三甘醇作吸收剂，吸收剂可通过分馏重复使用。脱水深度要求较高的，可用吸收塔脱水。通过混合器混合也能脱水，但效果略差一些。直接将吸收剂注入输气管道，可有效防止冻堵，这种方法只降低水的露点，不能降低烃的露点。

固体氯化钙可用来脱水，吸水后的溶液还可进一步吸水。这种方法适用于含水少的高压气。

b. 吸附法 常用的吸附剂是硅胶，可同时降低水和烃的露点。由于吸附能力低，只适合水和烃都较少的高压气。

c. 低温分离法 此法利用低温将水和较重的烃冷凝分出。高压气通过节流降压可以降温（焦耳-汤姆逊效应）。低压气可采用制冷剂降温。

(6) 天然气脱硫和脱二氧化碳 天然气中的硫主要是硫化氢，有的还含有有机硫，硫化氢对一般钢材有腐蚀性，燃烧后产生二氧化硫而污染环境。有机硫虽没有腐蚀性，但燃烧后也生成二氧化硫。二氧化碳在有水时也有腐蚀性。常用的脱除方法有以下几类。

a. 溶剂吸收法 常用的溶剂有醇胺类和环丁砜，前者通过化学反应吸收，后者为物理吸收，实际可按照需求进行选择或复配，以求降低成本。溶剂经加热可以解吸并循环使用，解吸后的含硫气体可通过硫回收装置转化成元素硫。

通过化学反应吸收的胺类溶剂一般只用于含酸气10%以下。物理溶剂在解吸时一般不需加热，可用于酸气含量高达30%～50%的天然气，但不能脱到很低且因能溶解较重的烃而造成烃的损失。

b. 直接氧化法 这种方法是将气中的硫化氢直接氧化成元素硫，使用的化学剂有钒酸盐、螯合铁或萘醌磺酸钠为主配成碱性溶液，脱硫时可直接得到元素硫。适用于含硫约1%以下的天然气。

c. 吸附法 利用分子筛选择吸附的特点进行脱硫或脱二氧化碳，由于吸附能力较小，只适合酸气很少且要求较高的场合。

d. 氧化铁法 此法最初用固体氧化铁脱硫，并用空气再生，近年来已发展为用铁浆，使含硫气在浆内鼓泡脱硫。

e. 低温分馏法 在低温下使酸气液化，然后经分馏脱除。此法曾用于二氧化碳高达80%的天然气。

f. 膜分离法 采用只能透过酸性气的特殊膜进行分离，当前较成功的是聚砜中空纤维和醋酸乙烯组成的膜，主要用于分离二氧化碳（同时也能分出硫化氢）。

(7) 天然气凝液回收 从分离器和原油稳定分出的气中往往还含有乙烷及更重的烃类，回收的天然气凝液可直接作为化工原料，也可按需要通过分馏得到乙烷、液化石油气（包括丙烷、丁烷或其混合物）和天然汽油。天然汽油还可以进一步分成石油醚、抽提油（食用油加工用）、橡胶溶剂油和油漆溶剂油等产品。

(8) 天然气的液化 天然气液化是专指甲烷的液化。液化天然气（LNG）是在约－160℃进行的，为此要先脱除二氧化碳和较重的烃。液化方法有以下两类。

a. 基地型装置（base-load unit） 主要用不宜用管道输气且批量较大的场合，液化后一般采用船运。天然气经净化后，经深度冷冻，约有90%被液化，其余用作燃料。冷源主要为氮、甲烷、乙烷和丙烷配成的混合冷剂，而在－40℃以前则宜先用丙烷预冷。

b. 调峰型装置（peak-shaving unit） 一般建在输气管道末端靠近城市或其他用气很不均衡的地方。在用气高峰时，可将贮存的液化天然气再气化，以弥补供气不足。这种装置可用冷剂制冷，也可用涡轮膨胀机制冷。膨胀制冷只能液化7%～15%（未液化的气重新压缩循环是不合算的），如膨胀后的低压气能就近利用且不需再增压，将是经济合理的方案。

(9) 天然气提氦 有些天然气含氦较多，通过深度冷冻和分馏可分离出来。

10.3. 油气贮运

10.3.1. 原油贮运

原油贮存一般采用常压钢罐，也有采用钢筋混凝土罐，甚至是岩石洞穴。为了减少蒸发损耗，可用浮顶罐密闭贮存，或用压缩机抽吸并回收挥发的油气。

原油外运主要采用管道或水运，数量较少时可用铁路或公路运输。

管道输送中较难的问题是含腊高的易凝油和含胶质和沥青多的高粘度油。含蜡高的油会在管壁结腊且容易使管道冻堵。高粘度油在管道内阻力较大，温度下降后摩阻会增大很多，也会出现超压而无法正常运行，解决办法有以下几种：

(1) 加热输送 通过加热保持油温高于凝点或较低粘度是较常用的方法。为了节省燃料和延长输送距离，有时还要用绝热材料进行保温。由于管线是埋设在地下的，保温材料必须是不吸水的，当前使用较多的是硬质泡沫聚醚加聚乙烯保护外套，但造价太高。

(2) 加降凝剂 降凝剂虽可降低凝点，但只适用于含蜡较低的原油，否则会因降凝剂用量过多而导致经济上不合理。

(3) 热处理 油中的胶质对凝点有抑制作用，经适当温度加热处理，对降低凝点有一定作用。

(4) 掺低粘度油 适用于高粘度原油，但不是普遍具备这个条件。

(5) 掺水 向管道内掺水使原油分散在水中，或使管壁保持有一层水，输送的阻力可以减小。加入一些合适的表面活性剂可避免管壁沾油结腊和减少阻力，还有利

于终点后的油水分离。这种方法的主要问题是要能找到最后脱出水的出路。

10.3.2. 天然气贮运

天然气主要靠管道输送，长距离输送需采用高强度高压钢管，比较合理的起点压力约为 70MPa 左右，在适当中间位置还要设压缩机站增压。

液化后输送只适合于气价低廉、气量很多又难以用管道输出的油气田，而且只宜海运。

天然气可以用常压钢气柜、压力容器或废弃的油气田贮存。前两种耗钢量大，甚至有时不如放大输气管道直径来贮气。有条件的地方可用地下盐丘，通过人工溶化制造洞穴进行贮存。液化天然气可用常压低温罐贮存。

参考文献

[1] A. I. 莱复生著，李汉瑜等译，《石油地质学》，1 页，地质出版社，北京，1967 页。

[2] 张万选、张厚福主编，《石油地质学》，3 页，6 页，99～131 页，石油工业出版社，北京，1981 年。

[3] F. K. 诺斯著，高纪清等译，《石油地质学》，9 页，12 页，25 页，471 页，石油工业出版社，北京，1994 年。

[4] 罗泽雄，"世界一次能源消费情况剖析"，国际石油经济，2 (1)，(1994)。

[5] 田在艺、康一孑，《中国石油工业与石油地质学的发展》，1 页，北京石油勘探开发科学研究院，北京，1992 年。

[6] 徐承晋，"世界油气田的规模和分布情况"，世界石油工业，6 (9)，(1993)。

[7] 李昭仁等，《我国石油资源战略研究》，1 页，35 页，中国石油天然气总公司信息研究所，北京，1994 年。

[8] 缓歆、南骏译，《美国"油气杂志"》，中国石油天然气总公司信息研究所，北京，1994 年。

[9] 张泽良等译，《第十四届世界石油大会译文集》，下册，165～172 页，石油工业出版社，北京，1994 年。

[10] 戴金星等，《中国天然气地质学》，卷 1，石油工业出版社，北京，1993 年。

[11] Tissot, B. P., Welte, D. H., "Petroleum Formation and Occurrence", 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin • Heidelberg • New York • Tokyo, 1984.

[12] 胡见义、黄第藩等，《中国陆相石油地质理论基础》，石油工业出版社，北京，1991 年。

[13] Hunt, J. M., "Petroleum Geochemistry and Geology", W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1979.

[14] GBn 269—88，"石油储量规范"。

[15] GBn 270—88，"天然气储量规范"。

[16] 杨通佑等，《石油及天然气储量计算方法》，石油工业出版社，北京，1990 年。

[17] 刘雨芬、陈元千等，《新增探明可采储量标定方法研究》，石油勘探开发科学研究院，北京，1995 年（内部资料）。

[18] B. H. 维尔纳茨基著，杨辛译，《地球化学概论》，1～19 页，科学出版社，北京，1962 年。

[19] Treibs, A., "Chlorcphyll und Häminderivate in Bituminösen Gesteinen, Erdölen und Erdwachsen und Asphalten", *Ann. Chem.*, **510**, 42～62 (1934).

[20] H. A. 库德良采夫等编，张广祥译，《石油地质学论文集》，第二集，48～68 页，科学出版社，北京，1965 年。

[21] Smith, P. V., "Studies on Origin of Petroleum" Occurence of Hydrocarbons in Recent Sediments", *Bull. Amer. Assoc. Petrol.*, **38**(3), 377～404(1954).

[22] Вебер, В. В., Сафкисян, С. Г., Горская, А. И., "Д онные осадк из совот и их органического вещества", Геол нефти и таза, (1), 49～53(1960).

[23] 黄第藩等，"青海湖第四纪沉积物中沥青的形成与陆相石油成因问题"，地质学报，4(2), 171～190(1964)。

[24] Tissot, B. P., Welte, D. H., "Petroleum Formation and Occurrene-A New Approach to Oil and Gas Exploration", pp. 44～47, Springer-Verlag, Berlin • Heidelberg • New York • Tokyo, 1984.

[25] Sokolov, V., "Geochimie des Gaz naturels", pp. 365～390, Moscow Mir, 1974.

[25] 程克明等，《吐哈盆地油气生成》，85～114 页，石油工业出版社，北京，1994 年。

[27] 黄第藩等，"未成熟石油及其地球化学意义"，石油学报，8(1), 1～9(1987)。

[28] Robert, W. H., "Design and Function of Oil and Gas Traps", *AAPG*, (10), 217～240(1980).

[29] 朱世新等，《油气田调查勘探与资源评价》，2～5 页，地质出版社，北京，1987 年。

[30] Kearey, P., Brooks, M., "An Introduction to Geophysical Exploration", 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.

[31] Sheriff, R. E., Geldart, L. P., "Exploration Seismology", vol. 1, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

[32] Stewart, R. R., "Exploration Seismic Tomography: Fundamentals", Society of Exploration Geophysicists, Tulas, 1991.

[33] Yilmaz, O., "Seismic Data Processing", Society of Exploration Geophysicists, Tulas, 1987.

[34] Philip, R. P., Crisp, P. T., "Surface Geochemical Prospecting Methods Used for Oil and Gas Prospecting: A Review", *Journal of Geochemical Exploration*. **17**, 1～34(1982).

[35] Davidson, M. J., "State of the Art and Direction of Unconventional Oil and Gas Exploration", in Davidson, M. J., Gottlieb, B. M. (eds), "Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas III", pp. 4～8, Southern Methodist University Press, Dallas, 1984.

[36] Price, L. C., "A Critical Overview and Proposed Working Model of Surface Geochemical Exploration", in Davidson, M. J. (ed.), "Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas Ⅳ", pp. 245～

304, Southern Methodist University Press, Dallas, 1986.

[37] Sokolov, V. A., "The Theoretical Foundations of Geochemical Prospection for Petroleum and Natural Gas and the Tendencies of Its Development", *Geochemical Exploration*, **11**, 544～549(1970).

[38] Rosaire, E. E., "Shollow Stratigraphic Variations Over Gulf Coast Structures", *Geophysics*, **3**, 96 ～ 121 (1938).

[39] Pirson, S. J., "Measure of Gas Leakage Applied to Oil Seach", *Oil and Gas Journal*, (Feb. 20), 21(1941); (Feb. 20), 32(1941).

[40] Duchscherer, W., Jr., "Carbonates and Isotope Katios From Surface Rocks; A Geochemical Guide to Underlying Petroleum Accumulations", in Gottlieb, B. M. (ed.), "Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas II", pp. 201～218, Southern Methodist University Press, Dallas, 1981.

[41] Duchschere, W. Jr., "Nongasometric Geochemical Prospecting for Hydrocarbons With Case Histories", *Oil and Gas Journal*, (Oct. 19), 312～327 (1981).

[42] Horvitz, L., "Hydrocarbon Geochemical Prospecting After Thirty Years", in Heroy, W. B., (ed.), "Unconventional Methods in Exploration For Petroleum and Natural Gas", pp. 205～218, Southern Methodist University Press, Dallas, 1969.

[43] Kartsev, A. A. et al., "Geochemical Methods of Prospecting and Exploration for Petroleum and Natural Gas", pp. 101～106, pp. 332～333, University of California Press, Los Angelas, 1959.

[44] Klusman, R. W. et al., "Application of the K-V Fingerprint Technique for Petroleum Exploration", in Davidson, M. J. (ed.), "Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas Ⅳ", pp. 219～244, Sorthern Methodist University Press, Dallas, 1986.

[45] Xie Xuejing, "Local and Regional Surface Geochemical Exploration for Oil and Gas", *Journal of Geochemical Exploration*, **42**, 25～42(1992).

[46] Stahl, W. et al., "Near-surface Evidence of Migration of Natural Gas From Deep Reservoirs and Souce Rocks", *AAPG*, **65**, 1543～1550(1981).

[47] Duchschere, W., Jr., *Oil and Gas Journal*, **80** (27), 163～176(1982).

[48] Duchschere, W. Jr., "Delta Carbonate Geochemical Hydrocarbon Prospecting", in Davidson, M. J. (ed.), "Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas Ⅳ", pp. 173～182, Southern Methodist University Press, Dallas, 1986.

[49] 吴学明、涂修元，"油气田上方土壤中微量汞的异常分布"，物探与化探，**6**(5)，(1982)。

[50] Gallagher, A. V., "Iodine: A Pathfinder for Petroleum Deposits", in Davidson, M. J. (ed.), "Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas Ⅳ", pp. 148～159, Southern Methodist University Press, Dallas, 1986.

[51] Kudel'skiy, A. V., "Forecasting Petroleum Prospects on the Basis of the Amount of Iodine in Subsurface Waters", *Geoligiya Neftu Gaza*, (4), 45～49(1977).

[52] Dyck, W., "The Use of Helium in Mineral Exploration", *Journal of Geochemical Exploration*, **5**, 3～20 (1976).

[53] Dyck, W., "Radon-222 Emanations from a Uranium Deposit", *Economical Geology*, **63**, 288～291(1968).

[54] 徐永昌等，"天然气中稀有气体同位素"，地球化学，(4)，(1979)。

[55] Getz, F. A., "Molecular Nitrogen: Clue in Coal-derived Methane Hunt", *Oil and Gas Journal*, **75**, 220～221 (1977).

[56] 徐永昌等，"非烃及稀有气体地球化学"，矿物岩石地球化学通讯，(3)，(1989)。

[57] 吴传璧等，"国外油气化探的基本状况"，地质科技动态，(5)，(1983)。

[58] Johnson, A. C., "V. L. F. Eletromagenetic Induction Aids Exploration", *Oil and Gas Journal*, **76**, 168～169 (1978).

[59] Weart, R. C., Heimberg, G., "Exploration Radiometrics; Post Survey Drilling Results", in Gottlieb, B. M. (ed.), "Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas II", pp. 116～123, Southern Methodist University Press, 1981.

[60] Johnson, D. J. et al., "Evaluation of Radioelement Geochemistry for Detection of Petroleum Reservoirs", *AAPG*, **69**(9), 1424(1985).

[61] 张金来，"水化学找油的应用及其表示方法"，地质论评，**24**(2)，(1966)。

[62] 刘崇禧，"油气矿床的水文地球化学普查"，物探与化探，**3**(2)，(1983)。

[63] I. M. 阿特拉斯编，黄弟藩等译，《石油微生物学》，368～382页，石油工业出版社，北京，1991年。

[64] Miller, G. H., "Microbial Surveys Help Evaluate Geological, Geophysical Prospects", *Oil and Gas Journal*, **74**, 192～202(1976).

[65] Biryulin, V. P. et al., "Geochemical Prospecting for Oil and Gas by Remote Laser Spectrometry of Methane in air at Ground Level", *Int. Geol. Rev.*, **23**, 679～683 (1981).

[66] B. A. 杰米多夫等著，邱郁文摘译，"西方国家油气普查方法（地球化学和航空航天方法）的现状"，地质科技动态，(5)，11～15(1992)。

[67] Barker, C. E., Pawlewicz, M. J., "A Surface Vitrinite Reflectance Anomaly Related to the Bell Creak Field,

Montana, U. S. A.", in Davidson, M. J. (ed.), "Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas Ⅳ", pp. 125～146, Southern Methodist University Press, Dallas, 1986.

[68] Sackett, W. M., "Use of Hydrocarbon Sniffing in Offshore Exploration", *Journal of Geochemical Exploration*, **7**, 243～254(1977).

[69] Davidson, M. J., "Explorationists Can Benefit from Vertical Migration Now", *World Oil*, **201**(6), 83～98 (1985).

[70] Horvitz, L., "Near-Surface Hydrocarbons and Petroleum Accumulation at Depth", *Mining Engineering*, (Dec.), 1205～1209 (1954).

[71] Curry, W. H., "Evaluation of Surface Gamma Radiation Surveys for Petroleum Exploration in the Deep Powder River Basin, Wyoming", in Davidson, M. J., Gottlieb, B. M. (eds), "Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas Ⅲ", pp. 25～39, Southern Methodist University Press, Dallas, 1984.

[72] Sealey, J. Q., "A Geomicrobiological Method of Prospecting for Petroleum · Part 1", *Oil and Gas Journal*, (Apr. 8), 142～146(1974).

[73] Sealey, J. Q., "A Geomicrogiological Method of Prospecting for Petroleum · Part 2", *Oil and Gas Journal*, (Apr. 15) 98～102(1974).

[74] Archie, E. E., "Electrical Resistirity Log as an and in Determining Some Resevoir Charaeteristics", *Pet. Tech.*, (5), 1(1942).

[75] O. 塞拉著，谭廷栋、廖明书等译，《测井解释基础与数据采集》，420～428页，石油工业出版社，北京，1992年。

[76] R. 载斯布德著，曾米兰、唐振宜等译，《钻井与开发中的地球物理测井》，249～284页，石油工业出版社，北京，1988年。

[77] SY/T 5313—93，"钻井工程术语"。

[78] Lesso, W. G. Jr., Kashikar, S. V., Anadrill, "The Principle and Procedure of Geosteering", IADC/SPE 35051, IADC/SPE Drilling Conference, Apr., 1996.

[79] Meyer, W. H., Jina-Qun Wu, Macune, D. T., Harvey, "Geosteering With Near—Bit Formation Evaluation Sensors", *JPT*, (Feb.), 117～118(1995).

[80] Murphy, D. P., "Advances in MWD and Formation Evaluation for 1995", *World Oil*, (Mar.), 46 (1995).

[81] 《钻井手册（甲方）》编写组，《钻井手册（甲方）》，上册，977页，石油工业出版社，北京，1990年。

[82] Geoge R. Gray, Darley, H. C. H., "Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids", 5th ed., p. 630, Gulf Publish Company Book Division, Houston, 1988.

[83] 张克勤、陈乐亮，《钻井手册（一）钻井液》，721页，石油工业出版社，北京，1988年。

[84] 李新铸等，《钻井液材料手册》，233页，钻井液与完井液编辑部，河北任邱，1987年。

[85] 徐同台等，"我国石油钻井处理剂发展状况与趋势"，油田化学（成都），**12**(1),74～83(1995)。

[86] 罗知翊，"国外钻井液处理剂调查"，油田化学（成都），**10**(1),86～71(1993)。

[87] 刘大为等译，《现代固井》，492页，辽宁科学技术出版社，沈阳，1994年。

[88] 黄柏宗等，"国外油井水泥外加剂现状与发展趋势"，钻井液与完井液（河北任邱），**12**(6),53～72(1995)。

[89] 赵敏等，《保护油气层技术》，194页，石油工业出版社，北京，1995年。

[90] 樊世忠等，《钻井液、完井液与保护油层技术》，706页，石油大学出版社，山东东营，1996年。

[91] 李克向主编，《保护油气层钻井完井技术》，843页，石油工业出版社，北京，1993年。

[92] 樊世忠、陈元千主编，《油气层保护与评价》，219页，石油工业出版社，北京，1988年。

[93] 樊世忠等，"对混合金属层状氢氧化物体系保护储层作用的评价"，钻井液与完井液（河北任邱），**6**(5),12～15(1995)。

[94] 张春光，"正电胶泥浆体系和阳离子处理剂"，钻井液与完井液（河北任邱），**10**(3),(1993)。

[95] 刘雨晴，"阳离子聚合物钻井液在百色盆地的应用"，钻井液与完井液（河北任邱），**9**(4),70～72(1992)。

[96] 西南石油学院开发系，《采油工程（油层物理）》，第一分册，西南石油学院出版社，四川南充，1976年。

[97] C. R. 史密斯编，岳清山译，《实用油藏工程》，石油工业出版社，北京，1995年。

[98] SY/T 5543—92，"凝析气藏流体取样配样和分析方法"。

[99] L. P. 载克编，刘翔鹗、胡靖邦等译，《油藏工程原理》，石油工业出版社，北京，1984年。

[100] 郎兆新，《油藏工程基础》，石油大学出版社，山东东营，1991年。

[101] 中国石油天然气总公司开发生产局编，《不同类型油藏开发模式及工艺技术系列研究》，石油工业出版社，北京，1996年。

[102] 王鸿勋、张琪，《采油工程工艺原理》，石油工业出版社，北京，1981年。

[103] K. E. 布朗编，孙学龙、张柏年等译，《升举法采油工艺》，卷二，石油工业出版社，北京，1987年。

[104] J. I. 埃克诺米德斯等编，康德全等译，《油藏增产措施》，增订本，石油工业出版社，北京，1991年。

[105] 中国石油天然气总公司开发生产局编，《低渗透油田开发技术》，石油工业出版社，北京，1994年。

[106] 刘健中等，《油田应力测量》，地震出版社，北京，1993年。

[107] Michael J. Economides、Kenneth G. Nalte 著，张岩达等译，《油藏增产技术》，石油大学出版社，山东东营，1991年。

[108] 刘翔鹗主编，《油田区块整体堵水调剖技术论文集》，石油工业出版社，北京，1994年。

[109] J. I. 迪斯塔肖编，金静芝等译，《油田化学剂和发展》，石油工业出版社，北京，1988年。

[110] H. K. 范波伦编，唐映吾、杨贵珍译，《提高原油采收率的原理》，石油工业出版社，北京，1983年。

[111] E. C. 康纳森主编，闫熙照等译，《提高石油采收率》，石油工业出版社，北京，1992年。

[112] W. 利特马恩编，杨普华等译，《聚合物驱油》，石油工业出版社，北京，1994年。

[113] K. C. 洪编，岳清山译，《蒸汽驱油藏管理》，石油工业出版社，北京，1996年。

[114] 万仁溥等编译，《水平井开采技术》，石油工业出版社，北京，1995年。

[115] 油田油气集输设计技术手册编写组，《油田油气集输设计技术手册》，上、下册，石油工业出版社，北京，1994年。

shiyoujiao

石油焦 Petroleum Coke

谢继玄 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

1. 概述…… 665
2. 类别…… 665
3. 性质…… 666
4. 生产方法…… 666
4.1. 生焦的生产方法…… 666
4.2. 熟焦的生产方法…… 667
4.2.1. 回转窑煅烧法…… 667
4.2.2. 转膛窑煅烧法…… 667
5. 经济情况…… 668
6. 质量标准…… 668
7. 用途…… 669
参考文献…… 669
基本参考文献…… 669

1. 概 述

石油焦是石油烃类在热破坏加工下深度转化的最终产品。外观为形状不规则、具有金属光泽、黑色或暗灰色的多孔固体。它的颗粒有发达的孔隙结构。主要成分是炭青质。焦炭的元素组成为碳90%～97%、氢1.5%～8.0%，其余为氮、硫、氧和金属，并含有一定的水分。

石油焦还具有一些独特的物理化学性能和物理机械性能。这些性质包括：在腐蚀性介质中的热安定性和化学安定性、较低的热膨胀系数，足够高的机械强度、较高的热导率和电导率和良好的弹塑特性。因而，它在许多工业部门获得广泛的应用。

焦炭生产很大程度是随着原料油加工方法的不断发展而发生变化的。早在本世纪初，煤焦油和石油都是以一种原始的釜式加工方法进行炼制，焦炭在釜内形成，通称油焦，又称釜式焦。到了20年代，Dubbs发明了管式炉加工法，并于30年代发展热油泵和四通阀的技术后，才形成现代大规模生产的雏形。从此，以石油为起始原料生产的焦炭，在焦炭类产品中占了主导地位，故通称为石油焦。随着生产工艺改进和应用技术的开拓，焦化技术逐渐成为石油炼厂的主要加工工艺之一，石油焦亦成为碳素厂不可缺少的原材料。

2. 类 别

焦炭除以煤为原料的煤焦和以煤焦油沥青为原料的沥青焦以外，以石油为原料的石油焦按生产工艺的不同，分为延迟焦、流化焦和釜式焦；按含硫量的不同，分为低硫焦、中硫焦和高硫焦；按加工程度的不同，分为生焦和熟焦；按用途的不同，分为普通焦和优质焦；按微观结构的不同，分为针状焦和球状焦。

(1) 延迟焦 指采用延迟焦化工艺生产的一种焦炭。是中国石油焦中的主要产品，其特点是挥发分较高(8%～12%)，易于进一步加工利用。

(2) 流化焦 指采用流化焦化工艺生产的一种焦炭。中国不生产此种产品。其特点是多为焦粉，不易加工利用。

(3) 釜式焦 指采用老式的釜式焦化生产的一种焦炭。世界上几乎已完全淘汰此种落后生产。其特点是质量比延迟焦化稍优，易于加工利用。

(4) 低硫焦 指含硫量低于2%的焦炭。

(5) 中硫焦 指含硫量在2%～4%之间的焦炭。

(6) 高硫焦 指含硫量高于4%的焦炭。

(7) 生焦 指未经煅烧加工的延迟焦或釜式焦。其中含有一定量的挥发分、水分和焦粉。

(8) 熟焦 指生焦经过1300℃以上高温的煅烧后所得到的焦炭，挥发分一般仅0.5%左右，其中水分和焦粉也很少。

(9) 普通焦 指一般适用于冶金工业、化学工业和炼铝工业中的低灰分焦炭。

(10) 优质焦 指一般适用于石墨电极工业中的低热膨胀系数焦炭。

(11) 针状焦 指显微结构中，大部分为有纹理走

向的纤维或针状的焦炭，其特点为易石墨化，低热膨胀系数，大多属于优质焦。

(12) 球状焦　指显微结构中，大部分为有颗粒状或弹丸状的焦炭，其特点为不易石墨化，质硬，用途不多。

3. 性　质

石油焦的性质随原料、生产工艺和加工程度等的不同而有较大的差异，主要取决于原料油的成分和成焦过程。其基本性质主要为纯度、结晶度和抗热震性。表1列举产量较大、用途较广的两种典型石油焦性质。

表1　普通焦和针状焦典型性质的比较[1]

项　目	普通焦		针状焦	
	用于炼铝阳电极		用于炼钢石墨电极	
	生焦	熟焦	生焦	熟焦
挥发分，%(重量)	10～12		8～10	
堆积密度，g/cm³		0.8		0.88
真密度，g/cm³		2.06		2.12
硫含量，%(重量)	2.5	2.5	1.0	1.0
灰分，%(重量)	0.25	0.5	0.10	0.15
钒，mg/kg	150	200	10	10
镍，mg/kg	150			20～40
硅，%(重量)	0.02	0.02	0.04	0.04
热膨胀系数(石墨化，30～100℃)，$10^{-7}℃^{-1}$		20		5

(1) 纯度　指焦炭中硫、氮、灰分等杂质的含量。高硫和高氮含量的焦炭会导致石墨化时发生气胀，造成石墨制品带有裂缝。高灰分会阻碍形成晶体结构和影响石墨制品的质量。

(2) 结晶度　指焦炭的微观结构和焦炭在成焦过程中中间相小球体的大小。大的中间相小球体取向好，异向性强，结构致密。真密度粗略地代表这种性质，真密度大表示结晶度高。

(3) 抗热震性　指焦炭的碳素制成品(碳棒或石墨棒等)在承受突然升至高温或从高温急剧冷却的热冲击时，是否会破裂的性能。热膨胀系数代表这种性能，热膨胀系数低表示抗热震性好。

4. 生产方法

4.1. 生焦的生产方法

现代化的大规模生产石油焦都采用延迟焦化法。该方法投资低，能耗少，流程简单，操作容易，生产周期长，产品出路好，是石油炼制中行之有效的深度加工工艺。整个过程分焦化和除焦两部分。焦化部分的主要设备为加热炉、焦炭塔和分馏塔。除焦部分的主要设备为高压水泵、焦炭切割器、焦池和除焦水的回收系统。生产普通焦所用的原料为原油蒸馏的减压渣油；生产优质焦或针状焦所用的原料则为热裂化的裂化渣油、催化裂化的澄清油、高温裂解制乙烯的乙烯渣油以及润滑油糠醛精制的抽出油等。在水力除焦过程中除出的焦炭即为生焦，可直接作为产品出厂，但容易被粉碎，造成损失和污染环境。

(1) 工艺流程　普通焦生产时所用的工艺流程见图1[2]，优质焦生产的流程有所改变，但基本相同。除焦时的工艺流程见图2[3]。

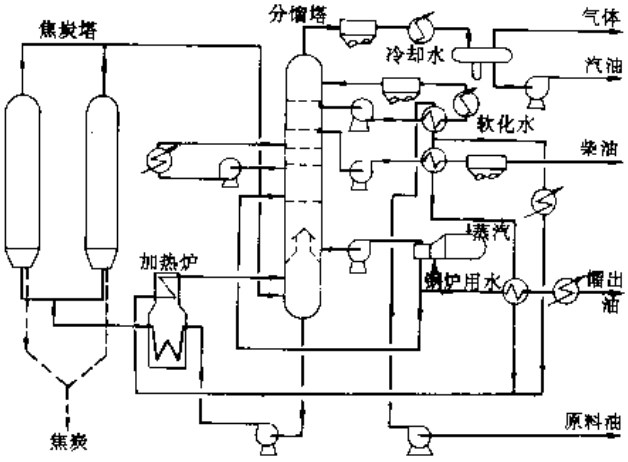


图1　常规延迟焦化流程示意图

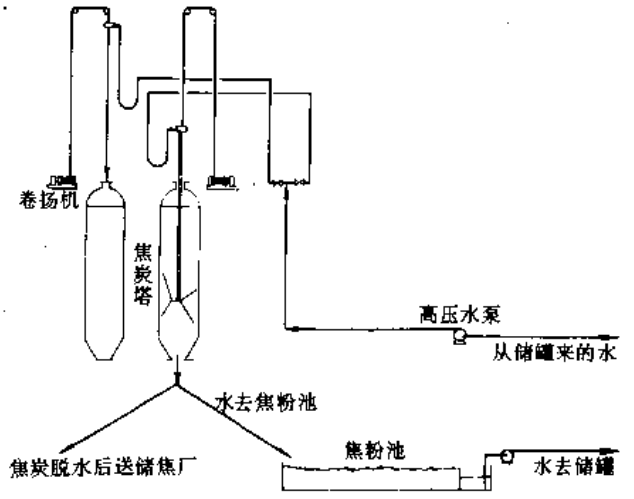


图2　延迟焦化水力除焦系统

(2) 工艺参数及典型数据　延迟焦化的工艺参数主要为加热炉出口温度、焦炭塔顶部压力和联合循环比。这些参数一般变化不大，只是联合循环比根据原料油的情况要作较多的变动。表2列举了3种典型的不同焦炭

生产工艺数据[4]。

表 2　典型焦炭生产的工艺数据

项　　目	普　通　焦		针状焦
	高硫焦	低硫焦	低硫焦
原料油	轻阿拉伯减压渣油	中洲减压渣油	热裂化焦油
密度，g/cm³	1.0187	0.9840	1.0760
残炭，%(摩尔)	15.4	11.3	
硫含量，%(摩尔)	4.7	0.38	0.48
操作条件			
炉出口温度，℃	500	500	470～500
焦炭塔顶压力(表压)，MPa	0.17	0.17	0.17
联合循环比	1.4	1.3	1.8
产品分布及性质			
焦化气体，%(摩尔)	11.1	6.5	14.0
焦化汽油，%(摩尔)	16.1	16.0	7.5
密度，g/cm³	0.7436	0.7410	0.7914
硫含量，%(摩尔)	1.00	0.12	0.05
焦化馏出油，%(摩尔)	45.8	56.5	32.5
密度，g/cm³	0.8866	0.8840	1.0007
硫含量，%(摩尔)	2.30	0.24	0.40
焦炭，%(摩尔)	27.0	21.0	46.0
硫含量，%(摩尔)	6.40	0.54	0.55

4.2.　熟焦的生产方法

水力除焦得到的生焦，经过煅烧即为熟焦。煅烧所用的高温窑有罐式窑、回转窑和转膛窑三种。罐式窑因能力小、效率低，现已基本被淘汰。普遍采用的是回转窑。转膛窑是一种新的型式，有较多的优点，但投资较高，采用的尚少。

4.2.1.　回转窑煅烧法

回转窑煅烧装置的示意图见图 3[5]。该装置由回转煅烧炉、回转冷却管等煅烧系统，煅烧气燃烧室、热交换器和高压蒸汽锅炉等废热回收系统，冷却水回收和静电除尘等防污染系统以及熟焦筛分、装运等出料系统组成。其处理量达 1.0×10^5 t/a，煅烧温度可达 1300℃，熟焦收率达 84%，同时可副产 380℃、400kPa 的高压蒸汽 1.65 t/t 焦。整个装置可负压操作，能有效地防止环境污染。

4.2.2.　转膛窑煅烧法

转膛窑煅烧装置示意图见图 4[6]。该装置由转速为 3～30rpm 的连续转动的转膛窑和焦炭冷却器等煅烧系统，废热回收或高压蒸汽发生和硫黄回收等烟气处理系统以及熟焦的筛分、装运系统组成。其处理量可达 1.0×10^5 t/a，煅烧温度可达 1400℃，熟焦收率达 90%，亦可副产 1.57t/t 焦的高压蒸汽。整个装置密封性好，对防止

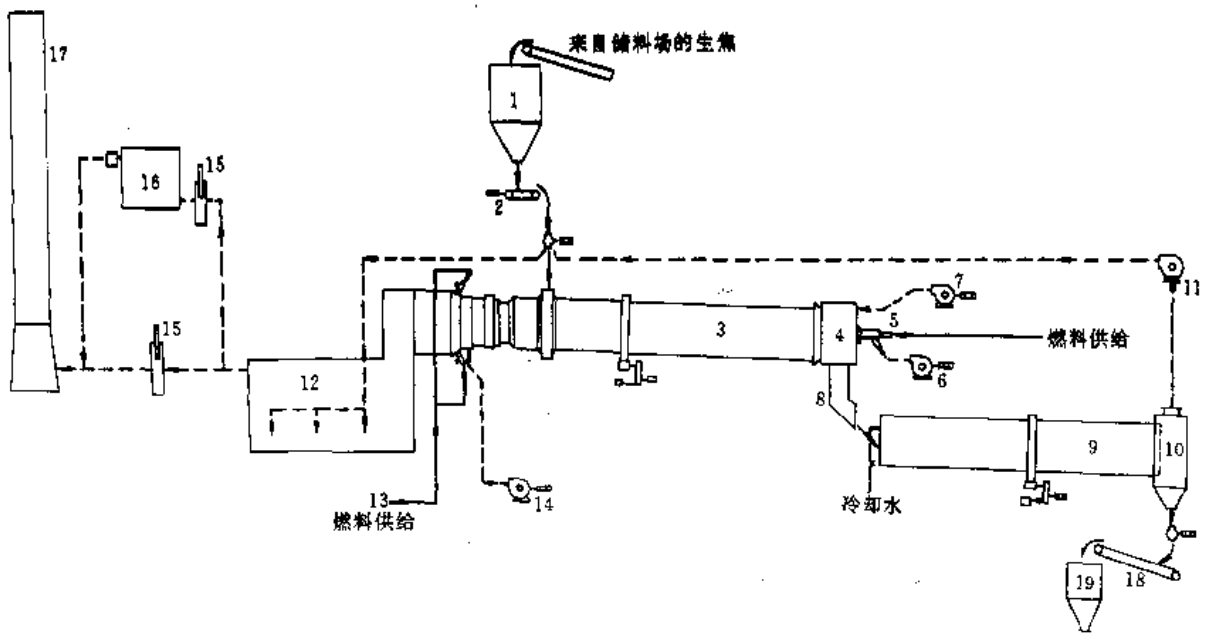


图 3　回转窑煅烧装置示意图

1—进料仓；2—计量进料机；3—回转窑/翻斗进料器；4—窑点火帽；5—点火系统；6—一级鼓风机；7—二级鼓风机；8—转料溜槽；9—旋转冷却器；10—冷却器排料帽；11—冷却器排风扇；12—废气焚烧炉；13—煅烧辅助燃烧器；14—煅烧送风机；15—挡风板；16—废热锅炉/进气扇；17—烟囱；18—成品传送带；19—成品料斗

环境污染同样很有效。

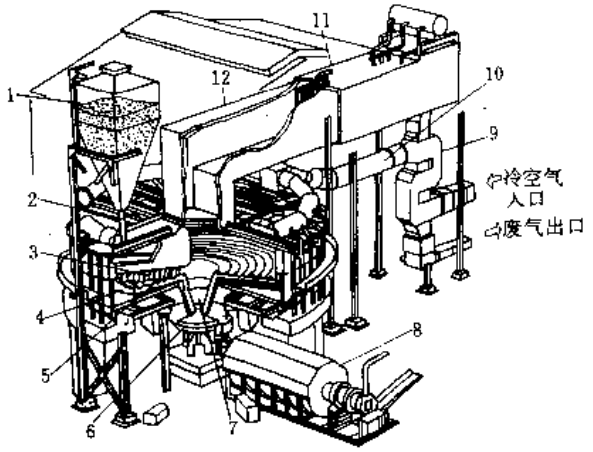


图4　转膛窑煅烧装置示意图

1—振动进料斗；2—可调进料溜槽；3—推耙；4—旋转炉膛；5—焦层；6—转动卸料台；7—收料槽；8—间接焦炭冷却器；9—空气换热器；10—热空气管道；11—废热锅炉；12—废气烟道

5. 经济情况

石油焦产量最大的是延迟焦，流化焦次之。中国主要生产延迟焦，无流化焦生产。产量的大致分布见表3。

表3　石油焦的产量分布，10^4 t/a

产量	延迟焦				流化焦	釜式焦
	普通焦			优质焦		
	低硫焦	中硫焦	高硫焦	低硫焦		
世界	400	950	950	100	170	少量
中国	150			0.1		1.5

6. 质量标准

目前，石油焦尚无一个国际质量标准，亦无统一的标准测试方法。但某些公司针对某种用途的石油焦却有一定的质量指标。

(1) 炼铝用石油焦的质量指标，美国 Foster Wheeler 提出的炼铝用石油焦质量指标见表4[8]。

表4　炼铝用石油焦的质量指标

指标	数据	
	生焦	熟焦
挥发分，%(摩尔)	8～12	≤0.5
堆积密度，g/cm³	0.75～0.80	0.67～0.72
真密度，g/cm³		2.05±0.03
硫含量，%(摩尔)	1.0～4.0	1.0～4.0
灰分，%(摩尔)≤	0.5	0.5
钒，%(摩尔)	0.02～0.025	0.02～0.025
镍，%(摩尔)≤	0.02	0.03
硅，%(摩尔)≤	0.02	0.02
铁，%(摩尔)≤	0.01	0.02

(2) 中国延迟焦化石油焦（生焦）的质量指标　中国生产的石油焦主要是指延迟焦化生产的生焦，也称普通焦。在质量标准 ZBE 44002－86 中，主要质量控制指标见表5[9]。

表5　延迟石油焦（生焦）的质量指标

项目	质量指标					
	1号		2号		3号	
	A	B	A	B	A	B
硫分，%≤	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0
挥发分，%≤	10	12		15	16	18
灰分，%≤	0.3	0.5			0.8	1.2
水分，%≤	3					
真密度(不小于1300℃，5h下锻烧)，g/cm³	实测					
粉焦量(不大于块粒8mm以下)，%	实测					

注：延迟石油焦按用途分3个牌号，1号主用于炼钢工业中作普通功率的石墨电极，2号用于炼铝工业中制造铝用碳素，3号用于化学工业中制造碳化物或作燃料。

(3) 石油针状焦的质量指标　在延迟焦化装置上适当调整原料油和工艺条件，以利于中间相小球的出现、长大、融并、定向、固化，最后转化成细纤结构的针状焦。美国 Conoco 公司提出制造大型石墨电极用的针状焦质量指标见表6[10]。

表6　石油针状焦质量指标

项目	数据		
	超高级	高级	一般
热膨胀系数(石墨化，25～100℃)，10^{-7}℃$^{-1}$	<2.0	2.0～3.0	3.0～4.0
硫含量，%(摩尔)<	0.5	0.6	0.8
真密度，g/cm³>	2.12	2.12	2.12
灰分，%(摩尔)<	0.1	0.2	0.2

中国自 70 年代开始生产针状焦，几种典型的针状焦（熟焦）的质量指标见表 7[11]。

表 7　中国产几种石油针状焦质量指标

项　　目	数　　据		
	1	2	3
挥发分，%（摩尔）	0.36	0.46	0.31
灰分，%（摩尔）	0.06	0.03	0.02
硫含量，%（摩尔）	0.27	0.40	0.26
真密度，g/cm^3	2.164	2.112	2.134
热膨胀系数（1000℃），$10^{-7}℃^{-1}$	2.222	2.200	2.530

7. 用　途

石油焦可根据其质量用于制石墨、冶炼和化工等工业。低硫、优质的熟焦例如针状焦，主要用于制造超高功率石墨电极和某些特种碳素制品（核反应堆、宇宙飞行、火箭等方面的石墨制品）；在炼钢工业中针状焦是发展电炉炼钢的重要材料。中硫、普通的熟焦，大量用于炼铝工业。高硫、普通的生焦则用于化工生产，如制造电石、碳化硅等，也有作为金属铸造等用的燃料。中国生产的石油焦，大部分属于低硫焦，主要用于炼铝和制造石墨。

美国石油焦的用途分布如图 5 所示[17]。

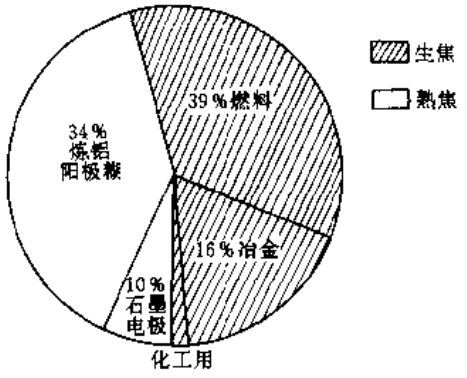


图 5　美国石油焦用途分布（1980 年）

参 考 文 献

[1] 中国石油化工总公司生产管理部编，《国外炼油装置生产技术水平》，95 页，中国石油化工总公司催化裂化情报站，1987 年。
[2] 侯祥麟主编，《中国炼油技术》，96 页，中国石化出版社，北京，1991 年。
[3] 程之光主编，《重油加工技术》，389 页，中国石化出版社，北京，1994 年。
[4] 同[1]，96 页；同[3]，398 页。
[5] 同[1]，105～106 页；[3]，410 页。
[6] 同[3]，411 页。
[7] 同[3]，367 页。
[8] 同[3]，402 页。
[9] 同[2]，633 页。
[10] 同[3]，407 页。
[11] 同[2]，635 页。

基本参考文献

1. H. T. 波霍金柯等著，李成林译，《石油焦生产》，中国石化出版社，北京，1992 年。
2. 大庆石油化工总厂编，《延迟焦化》，石油化学工业出版社，北京，1977 年。
3. 侯祥麟主编，《中国炼油技术》，中国石化出版社，北京，1991 年。
4. 林世雄主编，《石油炼制工程》，第 2 版，石油工业出版社，北京，1990 年。

shiyou lianzhi

石油炼制 Petroleum Processing

徐承恩 中国石油化工总公司北京设计院
李昌毅 中国石油化工总公司北京设计院
马燮琦 中国石油化工总公司北京设计院

1. 原油评价 …… 673
1.1. 评价内容 …… 673
1.1.1. 一般性质分析 …… 673
1.1.2. 实沸点蒸馏及其窄馏分性质的测定 …… 673
1.1.3. 原油与>350℃重油的平衡蒸发试验 …… 675
1.1.4. 产品及中间产品的性质分析 …… 676
1.2. 分类 …… 676
2. 炼油厂加工流程 …… 676
2.1. 影响确定加工流程的主要因素 …… 676
2.1.1. 原油 …… 676
2.1.2. 产品 …… 677
2.1.3. 环境保护 …… 677
2.1.4. 规模 …… 677
2.2. 炼油厂加工总流程的类型 …… 678
2.2.1. 燃料型炼厂流程 …… 678
2.2.2. 燃料-润滑油型炼厂流程 …… 679
2.2.3. 炼油-化工型炼厂流程 …… 679
3. 炼油工艺过程 …… 680
3.1. 原油脱盐、脱水 …… 681
3.2. 原油蒸馏 …… 681
3.3. 催化裂化 …… 683
3.3.1. 反应机理 …… 683
3.3.2. 催化剂 …… 683
3.3.3. 原料 …… 683
3.3.4. 工艺流程 …… 684
3.3.5. 操作参数 …… 686
3.3.6. 渣油催化裂化 …… 686
3.3.7. 产品收率和操作条件 …… 686
3.4. 加氢裂化 …… 687
3.4.1. 主要反应 …… 687
3.4.2. 催化剂 …… 687
3.4.3. 原料 …… 688
3.4.4. 馏分油加氢裂化工艺流程 …… 688
3.4.5. 主要操作参数 …… 689
3.4.6. 馏分油加氢裂化的产品产率 …… 689
3.4.7. 渣油加氢裂化（渣油加氢处理） …… 689
3.5. 热裂化 …… 690
3.6. 焦化 …… 691
3.6.1. 延迟焦化 …… 691
3.6.2. 流化焦化 …… 692
3.6.3. 灵活焦化 …… 693
3.7. 减粘裂化 …… 693
3.8. 催化重整 …… 694
3.8.1. 基本反应 …… 694
3.8.2. 催化剂 …… 694
3.8.3. 原料 …… 695
3.8.4. 催化重整工艺 …… 695
3.8.5. 操作参数 …… 696
3.8.6. 产品收率及操作条件 …… 696
3.9. 加氢精制 …… 697
3.9.1. 主要反应 …… 697
3.9.2. 催化剂 …… 698
3.9.3. 主要操作参数 …… 698
3.9.4. 工艺流程 …… 699
3.10. 临氢降凝 …… 702
3.10.1. 催化剂及反应机理 …… 702
3.10.2. 工艺流程及操作参数 …… 703
3.10.3. 用临氢降凝增产柴油 …… 704
3.11. 催化氧化脱硫醇 …… 705
3.11.1. 概述 …… 705
3.11.2. 基本原理 …… 706
3.11.3. 工艺过程 …… 707
3.11.4. 工业应用范围 …… 709
3.12. 电化学精制 …… 709
3.13. 润滑油溶剂脱蜡 …… 710
3.13.1. 过程原理 …… 710

3.13.2. 溶剂 …… 710
3.13.3. 原料 …… 711
3.13.4. 工艺流程 …… 711
3.13.5. 操作参数 …… 713
3.14. 润滑油溶剂精制 …… 714
3.14.1. 过程原理 …… 714
3.14.2. 溶剂 …… 714
3.14.3. 原料 …… 714
3.14.4. 工艺流程 …… 714
3.14.5. 操作参数 …… 715
3.15. 渣油溶剂脱沥青 …… 716
3.15.1. 过程原理 …… 716
3.15.2. 溶剂 …… 716
3.15.3. 原料 …… 716
3.15.4. 工艺流程 …… 716
3.15.5. 操作参数 …… 718
3.16. 润滑油白土精制 …… 718
3.16.1. 过程原理 …… 718
3.16.2. 白土 …… 718
3.16.3. 原料 …… 719
3.16.4. 工艺流程 …… 719
3.16.5. 操作参数 …… 719
3.17. 润滑油加氢 …… 720
3.17.1. 加氢补充精制 …… 720
3.17.2. 加氢改质 …… 720
3.17.3. 加氢脱蜡（催化脱蜡） …… 721
3.18. 炼厂气脱硫 …… 722
3.19. 气体分馏 …… 722
3.20. 烷基化 …… 723
3.20.1. 反应机理 …… 724
3.20.2. 主要工艺参数 …… 725
3.20.3. 烷基化生产工艺及其比较 …… 726
3.21. 醚化 …… 728
3.21.1. 叔烷基醚——理想的汽油高辛烷值调和组分 …… 728
3.21.2. 醚化反应及其主要操作参数 …… 730
3.21.3. 工艺流程 …… 731
3.21.4. 催化精馏技术的应用 …… 731
3.22. 叠合 …… 732
3.22.1. 非选择性叠合 …… 732
3.22.2. 选择性叠合 …… 733
3.23. 石油沥青 …… 734
3.23.1. 沥青的种类 …… 734
3.23.2. 沥青的组成 …… 734
3.23.3. 沥青的生产 …… 735
3.24. 石油蜡 …… 735
3.24.1. 液蜡 …… 735
3.24.2. 石蜡 …… 739
3.24.3. 地蜡（微晶蜡） …… 740
3.24.4. 石蜡加氢精制 …… 740
3.24.5. 地蜡（微晶蜡）加氢精制 …… 741
3.25. 芳烃抽提与精馏 …… 741
3.25.1. 芳烃抽提 …… 741
3.25.2. 芳烃精馏 …… 742
3.26. 硫黄生产 …… 743
3.27. 氢气生产 …… 743
3.27.1. 轻烃水蒸气转化 …… 743
3.27.2. 变压吸附净化 …… 744
3.27.3. 部分氧化 …… 746
3.27.4. 低浓度氢的回收 …… 746
4. 贮运 …… 746
4.1. 油品运输 …… 746
4.2. 油品贮存 …… 747
4.3. 油品调和 …… 748
4.4. 火炬及放空设施 …… 748
5. 经济概况 …… 749
5.1. 生产能力 …… 749
5.2. 投资估算 …… 749
5.3. 能源消耗和节能措施 …… 749
5.3.1. 装置能耗 …… 750
5.3.2. 能量损失原因 …… 750
5.3.3. 节能措施 …… 750
6. 环境保护 …… 752
6.1. 污染源和允许排放指标 …… 752
6.1.1. 污染源 …… 752
6.1.2. 允许排放指标 …… 752
6.2. 污水处理 …… 753
6.2.1. 污水来源及主要污染物 …… 753
6.2.2. 污水治理 …… 756
6.3. 废气处理 …… 757
6.3.1. 废气污染源 …… 757
6.3.2. 废气污染防治 …… 758
6.4. 废渣处理 …… 759
6.4.1. 污染源 …… 759
6.4.2. 废渣治理 …… 759
6.5. 噪声防治 …… 759
6.5.1. 噪声源及其特征 …… 759
6.5.2. 噪声治理 …… 760
参考文献 …… 760
基本参考文献 …… 761

石油产品的用途非常广泛。石油液体燃料是各种现代交通运输工具目前尚不可替代的燃料。各行各业所使用的机械、仪表，都离不开从石油中制取的润滑油，润滑脂。石蜡、沥青、溶剂等石油产品是许多工业部门不可缺少的材料。石油产品也是生产各种石油化工产品的基本原料，如塑料、合成橡胶、合成纤维等。可以说国民经济、国防建设和人民生活的各个方面，都离不开石油产品。

从矿藏中采出的石油(又称原油)是一种十分复杂的烃类混合物。它的沸程很宽，包括从气体烃到难以用减压蒸馏蒸出的重组分等碳氢化合物，还有硫、氮、氧化合物和金属有机化合物。石油炼制的任务，就是用各种物理或化学的方法，将原油加工成各种合格产品或适用的石油化工原料。

石油的炼制，最早可上溯至 19 世纪 50 年代。最初使用的炼制方法只有釜式间断蒸馏。产品主要是灯用煤油，以及少量地沥青、润滑油等。最轻和最重的石油组分，当时都没有找到用途而被烧掉。直到 1875 年，才在俄国的巴库出现第一套釜式连续蒸馏。这是炼制方法上的一个重要发展。经过不断改进到 1912 年出现了管式炉连续蒸馏。

在 20 世纪初，由于电力工业和内燃机的迅速发展，灯用煤油的需求下降，而汽油成为需求最大的石油产品。为了增产汽油，热裂化过程开始发展，大约在 1912 年，柏顿 (Burton) 热裂化过程开发成功。可从石蜡基瓦斯油进料得到 30%的裂化汽油。在 20 年代热裂化工艺得到了很多改进，其中最重要的是达布斯 (Dubbs) 热裂化的出现，它可使汽油产率提高至 50%。直到 40 年代初期，在让位于流化催化裂化之前，热裂化工艺是炼油厂生产汽油的主要支柱。焦化、减粘，都是从热裂化派生出来的工艺，在这一时期也得到了发展。

20 世纪 30 年代末期第二次世界大战期间，由于军事需要，催化裂化工艺得以工业化并得到广泛应用。1942 年，第一套流化催化裂化工业装置在美国投产。这种工艺投资比较低，运转周期长而可靠，汽油产品有良好的辛烷值特性，因此迅速得到发展，至今它仍是炼油厂中使重质油轻质化生产汽油的最重要手段。

为了提高汽油辛烷值，在 30 年代后期就出现了以钼-氧化铝为催化剂的催化重整工艺。1949 年末，第一套用铂-氧化铝为催化剂的催化重整装置投产。催化重整的产品富含芳烃化合物，可作为优质发动机燃料(由于其辛烷值高)或作为特定的芳烃化合物的来源。其副产的氢气是炼厂的重要氢源。所以催化重整现已成为世界各炼油厂中广泛采用的炼油工艺。

市场对产品需求的变化，产品质量要求的提高和日益严格的环境保护要求，促进了各种炼油工艺如加氢精制，加氢裂化等的发展。

随着能源需求的增长，世界各国的炼油能力都在不断扩大。二次世界大战后，石油工业得到了很大发展。从 1950～1980 年这 30 年间，世界石油需求量增加了 5 倍。

1. 原油评价

原油系复杂的混合物。其组成除烷烃、环烷烃和芳香烃外，还有含硫、氮、氧的化合物，或兼含硫、氮、氧等化合物的胶状、沥青状物质，以及含有微量钒、镍、铁、铜等金属的有机化合物。

不同油田生产的原油，因其组成各异而具有不同的性质。即使是同一油田的原油，也会因其采油层位的不同，而性质有所差异。

为合理利用各种不同性质的原油，首先需进行一系列的分析试验，即通常所谓的“原油评价”，以针对其性质制定不同的加工流程，生产适宜的产品。

1.1. 评价内容

原油评价的内容和深度常因使用者的不同要求而有所差别。

常规的原油评价通常包括下列内容：

(1) 原油的一般性质分析。

(2) 原油的实沸点蒸馏及其窄馏分性质的测定。

(3) 原油与>350℃重油的平衡蒸发试验。

(4) 直馏产品、二次加工原料及不同拔出深度重油的性质分析。

(5) 润滑油馏分脱蜡前后的主要性质分析。

详细的原油评价通常除包括上述内容外，还包括下述内容：

(1) C_6 或 C_7 以前的单体烃组成分析。

(2) 汽油、重整原料和裂解原料的烃族组成分析。

(3) 煤油和柴油馏分的烃族组成分析。

(4) 柴油馏分的正烷烃含量分析。

(5) 润滑油、石蜡和地蜡的潜含量测定及其族组成分析。

(6) 渣油的族组成分析。

(7) 沥青性质的测定及其组成分析。

以下对常规原油评价的一些试验工作进一步作介绍。

1.1.1. 一般性质分析

先分析原油的含水量、含盐量及机械杂质。如原油含水量大于 0.5%时，需先脱水后再分析其密度、粘度等其他性质，具体分析项目参看表 1[1]。

1.1.2. 实沸点蒸馏及其窄馏分性质的测定

通常所谓的原油的实沸点蒸馏实际上包括原油的实沸点蒸馏(蒸出<400℃馏分)和>400℃重油的高真空蒸馏两部分。

表1 中国主要原油的一般性质

原油	大庆	胜利	孤岛	辽河	华北	中原	新疆
取样年份	1979	1975	1983	1986	1979	1983	1982
API度④	33.1	24.9	17.0	24.3	27.9	34.8	33.4
密度,g/cm³							
20℃	0.8554	0.9005	0.9495	0.9042	0.8837	0.8466	0.8538
50℃		0.8823	0.9334	0.8866	0.8645		
运动粘度,mm²/s							
50℃	20.19	83.36	333.7	37.26	57.1	10.32	18.80
70℃		25.35(80℃)		17.76	17.4(80℃)		
凝点,℃	30	28	2	21(倾点)	36	33	12
蜡含量,%(重量)	26.2	14.6	4.9	9.9	22.8	19.7	7.2
沥青质,%(重量)	0	<1	2.9	0	<0.1	0	10.6③
胶质,%①(重量)	8.9①	19.0①	24.8①	13.7①	22.0②	9.5②	
残炭,%(重量)	2.9	6.4	7.4	4.8	6.7	3.8	2.6
灰分,%(重量)	0.0027	0.02	0.096	0.01	0.0097		0.014
元素分析,%(重量)							
碳	85.87	86.26	85.12	86.35			86.13
氢	13.73	12.20	11.61	12.90			13.30
硫	0.10	0.80	2.09	0.18	0.31	0.52	0.05
氮	0.16	0.41	0.43	0.31	0.38	0.17	0.13
镍,mg/kg	3.1	26.0	21.1	32.5	15.0	3.3	5.6
钒,mg/kg	0.04	1.0	2.0	0.6	0.7	2.4	0.07
馏程							
初馏点,℃	85	95			85		70
馏出率,%(体积)							
100℃	2.0			2.9②		8.1②	2.5
120℃	4.0	2.0		3.9	1.0	10.0	3.5
140℃	6.0	2.5	2.4②	4.9	3.5	12.5	6.0
160℃	8.5	4.0	3.2	6.3	5.0	14.8	11.0
180℃	10.0	5.5	4.5	7.8	8.5	17.2	13.5
200℃	12.5	7.5	6.1	9.4	10.0	19.4	16.0
220℃	14.0	8.5	7.1	11.4	12.5	22.5	20.3
240℃	16.0	10.5	8.2	13.4	15.0	26.0	23.5
260℃	18.5	12.5	99	16.0	18.5	28.5	27.0
280℃	21.0	14.5	12.1	19.1	22.5	31.3	30.5
300℃	24.0	18.0	14.3	22.1	26.0	35.3	34.5
原油分类	低硫、石蜡基	含硫、中间基	含硫环烷-中间基	低硫、中间基	低硫、石蜡基	含硫、石蜡基	低硫、石蜡-中间基

① 氧化铝吸附法。

② 实沸点蒸馏收率。

③ 硅胶吸附法。

④ API度$=\frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}}-131.5$,$d_{15.6}^{15.6}$为15.6℃时原油对水的相对密度。

原油实沸点蒸馏系指在一个具有15块理论塔板(全回流时)的标准蒸馏设备中进行的蒸馏,回流比为5∶1,在先常压后减压的条件下,蒸出<400℃的馏分。

然后将>400℃重油在一个不具有精馏柱的高真空蒸馏釜中蒸出高沸点组分,蒸馏的最终残压小于0.27kPa(2mmHg),根据残压大小最终沸点可蒸至相当于常压下550℃。

在原油实沸点蒸馏时,切割一系列窄馏分、宽馏分或直馏产品,测定其收率及性质,测定窄馏分性质的分析项目见表2。

表 2　大庆原油实沸点蒸馏的各窄馏分性质

馏分号	沸点范围 ℃	占原油,%(重量) 各馏分	占原油,%(重量) 各馏分累计	占原油,%(体积) 各馏分	占原油,%(体积) 各馏分累计	密度,g/cm³ 20℃	密度,g/cm³ 70℃	运动粘度,mm²/s 20℃	运动粘度,mm²/s 50℃	运动粘度,mm²/s 100℃	凝点 ℃	分子量	折射率 nD^{20}	折射率 nD^{20}	硫含量 mg/kg	氮含量 mg/kg	相关指数	特性因数	粘重常数
1	初馏～130	5.89	5.89	7.16	7.16	0.703							1.4093		62	1.1			
2	130～145	1.10	6.99	1.25	8.41	0.750							1.4198		158	0.38	19.2	11.97	
3	145～160	1.15	8.14	1.29	9.70	0.7597		1.06					1.4232		157	0.53	19.7	11.96	
4	160～180	1.64	9.78	1.82	11.52	0.7693		1.25	0.86				1.4297		157	0.27	19.7	11.97	
5	180～200	1.71	11.49	1.87	13.39	0.7815		1.54	1.03		−50		1.4350		150	0.45	20.6	11.97	
6	200～250	4.49	15.98	4.77	18.16	0.8039		2.31	1.44		−34	193	1.4484		142	6.4	23.8	11.92	
7	250～300	7.00	22.98	7.33	25.49	0.8167		4.34	2.33		−12	240	1.4561		208	12.4	21.0	12.12	
8	300～350	8.23	31.21	8.49	33.98	0.8283		9.33	4.22		13	270	1.4627		457	67	19.0	12.30	
9	350～400	7.51	38.72	7.67	41.65	0.8368	0.8036		7.41	2.72	33	323		1.4493	537	176	16.7	12.51	0.779
10	400～450	9.2	47.92	9.17	50.82	0.8574	0.8254		16.18	4.76	43	392		1.4598	627	414	21.1	12.52	0.797
11	450～500	9.25	57.17	9.07	59.89	0.8723	0.8412			7.53	51	461		1.4680	802	705	23.4	12.60	0.809
12	>500	42.32	99.49									937			1700	2900			
13	损失	0.51	100.00																

根据实沸点蒸馏的结果，可绘制实沸点蒸馏曲线及各窄馏分的性质（密度、凝点及运动粘度等）曲线（见图 1）。

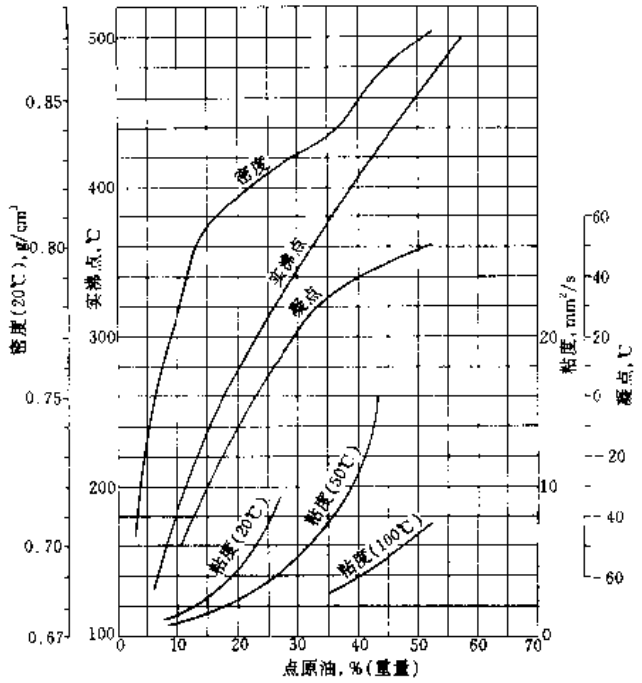


图 1　大庆混合原油实沸点蒸馏及各窄馏分的性质曲线

石油馏分的物理性质与烃族组成有关，因此通过对一些物理性质的关联，可以得到表明烃族组成的参数。表 2 中所列的特性因数、粘重常数和相关指数，为炼油工程中常用的几种参数，其计算及意义如下。

（1）特性因数（K）

$$K=\frac{1.216\sqrt[3]{T}}{d_{15.6}^{15.6}} \qquad (1)$$

式中　T——平均沸点，热力学温度，K；

$d_{15.6}^{15.6}$——15.6℃时石油馏分对水的相对密度。

石蜡基石油馏分　　$K>12.1$

中间基石油馏分　　$K=11.5\sim12.1$

环烷基石油馏分　　$K<11.5$

（2）相关指数（$BMCI$）

$$BMCI=\frac{48640}{T}+473.7d_{15.6}^{15.6}-456.8 \qquad (2)$$

烷烃　　$BMCI=0\sim12$

环烷烃　　$BMCI=24\sim52$

单环芳烃　　$BMCI=55\sim100$

（3）粘重常数（VGC）

表 2 中所列粘重常数的计算公式为

$$VGC=\frac{d_{15.6}^{15.6}-0.24-0.038\lg V_{100}}{0.755-0.011\lg V_{100}}$$

式中　$d_{15.6}^{15.6}$——意义同前；

V_{100}——100℃时运动粘度，mm^2/s。

石蜡基石油馏分　　$VGC<0.82$

中间基石油馏分　　$VGC=0.82\sim0.85$

环烷基石油馏分　　$VGC>0.85$

1.1.3.　原油与>350℃重油的平衡蒸发试验

原油的平衡蒸发试验系在常压的条件下在连续式的平衡蒸发装置中进行的。测定在不同的平衡蒸发温度下所得馏出油及残油的收率和密度（20℃）。

>350℃重油的平衡蒸发试验系在减压的条件下进行的。测定在不同的平衡蒸发压力和温度（换算成常压下的温度）下所得馏出油和残油的收率和性质，如密度、运动粘度、凝点，残炭、含硫量、Ni、V 等金属含量。需要时对残油还测定针入度、软化点、延度等。

1.1.4. 产品及中间产品的性质分析

直馏产品的性质分析，基本按石油产品标准的分析项目进行。二次加工原料的性质分析，按加工装置对原料所要求的项目进行。各种油品的分析项目参看表 3。

表 3 直馏产品、二次加工原料及重油的性质分析项目

产品	直馏汽油	喷气燃料	轻柴油	重整原料	裂化原料	重油
密度	✓	✓	✓	✓	✓	✓
馏程	✓	✓	✓	✓		
闪点		✓	✓			✓
腐蚀	✓	✓	✓	✓		
硫含量	✓	✓	✓	✓	✓	✓
酸度	✓	✓	✓			
辛烷值	✓					
冰点		✓				
运动粘度						
20℃		✓	✓			
−40℃		✓				
芳烃含量		✓				
烃族组成				✓	✓	
硫醇性硫含量		✓				
碘值		✓				
凝点			✓		✓	✓
苯胺点		✓	✓			
柴油指数			✓			
十六烷指数			✓			
软化点						✓
针入度						✓
延度						✓
残炭					✓	✓
金属含量 (V,Ni,Fe)					✓	✓

润滑油馏分（通常为 350～400℃、400～450℃和 450～500℃馏分）经溶剂脱蜡，所得的脱蜡油，经硅胶-氧化铝吸附分离为饱和烃（烷烃＋环烷烃，P＋N）、轻芳香烃（A_1）、中芳香烃（A_2）及重芳香烃＋胶质。然后对润滑油馏分、该馏分的脱蜡油、P＋N、P＋N＋A_1 和 P＋N＋A_1＋A_2 测定收率及分析其密度（20℃）、折射率、运动粘度（50℃及 100℃）、粘度比、粘度指数、凝点、硫含量及分子量。

对溶剂脱蜡所得的蜡膏，测定收率及分析其熔点。

渣油（通常为＞500℃渣油）经氧化铝吸附分离为饱和烃＋轻芳香烃（P＋N＋A_1）、中芳香烃（A_2）及重芳香烃＋胶质＋沥青质，将 P＋N＋A_1 及 A_2 分别进行溶剂脱蜡，然后对脱蜡后 P＋N＋A_1 及 P＋N＋A_1＋A_2，测定收率及分析其性质（其分析项目与馏分润滑油相同）。

对蜡膏，测定收率及分析其熔点。

1.2. 分 类

目前世界上尚无一个公认的标准分类法，各种原油分类方法中用得比较多的是美国矿务局的原油分类法。此法使用标准的汉柏（Hempel）蒸馏装置，在常压下蒸得 250～275℃第一关键馏分，再在 5.33kPa（40mmHg）绝压下蒸得 275～300℃（相当于常压下 395～425℃）第二关键馏分，然后测定该两馏分的密度。按表 4 对原油分类。

表 4 美国矿务局的原油关键馏分分类法

原油分类	第一关键馏分 API 度馏分类别		第二关键馏分 API 度馏分类别	
石蜡基	＞40	石蜡基	＞30	石蜡基
石蜡-中间基	＞40	石蜡基	20～30	中间基
中间-石蜡基	33～40	中间基	＞30	石蜡基
中间基	33～40	中间基	20～30	中间基
中间-环烷基	33～40	中间基	＜20	环烷基
环烷-中间基	＜33	环烷基	20～30	中间基
环烷基	＜33	环烷基	＜20	环烷基
石蜡-环烷基	＞40	石蜡基	＜20	环烷基
环烷-石蜡基	＜33	环烷基	＞30	石蜡基

中国的原油分类，除了采用美国矿务局的原油关键馏分分类法外，并附加原油硫含量的指标。原油硫含量＜0.5%（重量）的称低硫原油；硫含量为 0.5%～2.0%（重量）的称含硫原油；硫含量＞2%（重量）的称高硫原油。

2. 炼油厂加工流程

石油炼制是把原油提炼和加工成符合各种规格要求的产品的过程，例如：用蒸馏方法把原油切割出各种适宜的馏程范围的油品；用加氢精制方法脱去油品中的硫、氮等等。

2.1. 影响确定加工流程的主要因素

加工总流程的制订是一个技术和经济密切相结合的问题，它与所加工原油的种类和性质、市场对产品品种和质量的要求、环保规定以及炼油厂（简称炼厂）的加工规模等因素有关。结合炼厂的具体建设地点和加工成本等，综合考虑上述各种因素，才能制订出一个技术上和经济上合理的加工总流程。

2.1.1. 原 油

原油主要是由不同组成比例的烷烃、环烷烃和芳香

烃等碳氢化合物组成的。习惯上把原油分为石蜡基原油、环烷基原油和混合基(中间基)原油。虽然这种分类方法不是很恰当，但对有经验的技术人员来说，这种概念仍然是很有价值的。

石蜡基原油主要由烷烃组成。低、中分子量的烷烃适于用各种催化转化方法生产汽油和中间馏分油以及化工原料。高分子量的烷烃是生产润滑油和石蜡的好原料。

环烷基原油主要由环烷烃、芳烃和沥青质烃类组成。低、中分子量的烃类可以用作生产高辛烷值的汽油组分、溶剂以及生产芳烃的原料。高分子量的环烷烃原油可用于生产专用润滑剂以及沥青等。

混合基原油的性质介于上述两种原油之间。

一般来说，石蜡基原油的初加工油品是最容易处理的，然后依次为混合基原油和环烷基原油[2]。许多环烷基原油比混合基原油含有较多的硫，而石蜡基原油则含硫很少。石蜡基原油和混合基原油含有蜡，而真正的环烷基原油则含蜡很少或甚至不含蜡。石蜡基原油特别适合于生产润滑油，但其汽油的辛烷值低；它的柴油馏分的十六烷值高，但往往需要脱蜡以降低凝点。另外，石蜡基原油的重油，其裂化性能好，是很好的催化裂化原料。由环烷基原油生产的汽油，其辛烷值高；它的减压渣油是生产沥青的好原料。由环烷基原油和混合基原油也可以生产润滑油，但通常要采取较为苛刻的操作条件或者加工方法，而且润滑油收率和粘度指数也将可能比由石蜡基原油生产的低。

原油中含有的重金属，能使催化剂中毒。因此，在加工流程中要根据工艺过程的要求把重金属脱至适宜的水平。

原油的以上这些特点，使得在确定各种原油的加工总流程时所采用的方法也不一样。

2.1.2. 产　品

市场对产品品种和质量的要求是影响加工总流程制订的重要因素。例如：为了生产高辛烷值汽油，往往需要在炼厂总流程中设有催化重整装置；为了使柴油中的硫含量指标符合产品规格要求，往往要设置加氢处理装置等。

根据原油性质以及市场对产品品种和质量的要求，现代化的炼油厂中一般包括以下装置，见表 5。

表 5　炼油厂的主要装置

工艺过程	目的和用途
常压蒸馏	用蒸馏方法把原油分成轻烃、汽油、煤油、柴油、常压重油等。根据原油中的含盐量，必要时应有脱盐设备
减压蒸馏	用减压蒸馏方法把常压重油分成减压馏分油(或供生产润滑油料的各种窄馏分)和减压渣油
石脑油(煤油、柴油)加氢处理	石脑油(煤油、粗柴油)的加氢脱硫、脱氮
催化重整	把加氢脱硫后的石脑油转化为高辛烷值的汽油，并副产氢气
催化裂化	把减压馏分油(或掺入部分渣油)转化生成气体、汽油、粗柴油和重燃料油等
气体处理和分离	液态烃、燃料气等的脱硫和将气体分离成各种适于后加工的组分
减粘	减压渣油经轻度热裂化生成气体、汽油、粗柴油和粘度较小的重燃料油
加氢裂化	把减压馏分油或重油转化成气体、汽油、煤油和粗柴油等
焦化	把减压渣油经热加工生成气体、汽油、粗柴油和焦炭
溶剂脱沥青	减压渣油经溶剂抽提分离成脱沥青油和沥青
烷基化(C_3/C_4)	生产烷基化油作为汽油组分
叠合(C_3/C_4)	生产叠合油作为汽油组分
异构化(C_5/C_6)	生产异构化油作为汽油组分
芳烃工厂	重整生成油经溶剂抽提后生产苯、甲苯、二甲苯
润滑油工厂	减压馏分油窄馏分经溶剂抽提、脱蜡、加氢精制(或白土精制)生产润滑油组分
沥青氧化	减压渣油经空气氧化生产沥青
硫黄回收	把硫化氢转化成硫黄
制氢	制造氢气

2.1.3. 环境保护

在制订总流程时，应充分考虑环境保护因素，使产品或加工过程中排出的废气、废水、废渣等符合环境保护对产品和三废排放的要求。例如：采用加氢脱硫生产低硫产品；采用催化重整或异构化生产高辛烷值无铅汽油取代加铅汽油；采用醚化工艺生产甲基叔丁基醚，提高汽油中的氧含量，减少 CO 排放量和提高辛烷值；采用气体洗涤和从硫化氢中回收硫黄，减少排入大气中的含硫废气等等。据资料介绍，1993 年在联邦德国新建炼厂用于环保方面的投资已占总投资的 15%～20%；在英国和法国分别为 7%和 4.5%。

2.1.4. 规　模

规模较小的炼厂，其加工总流程一般比较简单，例如：只设置常压蒸馏装置、石脑油催化重整装置、中间馏分油的加氢处理装置，仅生产合格的汽油、煤油、柴油等

产品，常压重油作为燃料油出厂。

规模较大的炼油厂，其加工总流程要复杂得多，一般要设置较多的转化装置，如催化裂化、加氢裂化、焦化装置等以多产附加值较高的高质量轻质油品，少产燃料油等低价值的油品；设置润滑油加工装置以生产各种高质量的润滑油组分；甚至与许多大的化工装置联合，由炼油厂提供原料生产附加值更高的各种化工产品。

2.2. 炼油厂加工总流程的类型

炼油厂的加工总流程一般可分为燃料型、燃料-润滑油型和化工型3类，简述如下。

2.2.1. 燃料型炼厂流程

如图2所示。

这种类型的炼厂是将重质油经催化裂化、加氢裂化、焦化等过程使之轻质化，以最大限度地生产轻质油料。

原油在常压蒸馏塔中分出石脑油、煤油和柴油馏分。石脑油经预加氢、异构化和催化重整等过程生产高辛烷值汽油组分。煤油和柴油馏分经加氢精制后成为产品。常压重油在减压蒸馏塔内蒸出减压馏分油，必要时经精制后再去催化裂化、加氢裂化等装置生产汽、柴油等轻质油品。减压渣油经焦化装置生产出部分轻油和焦炭。

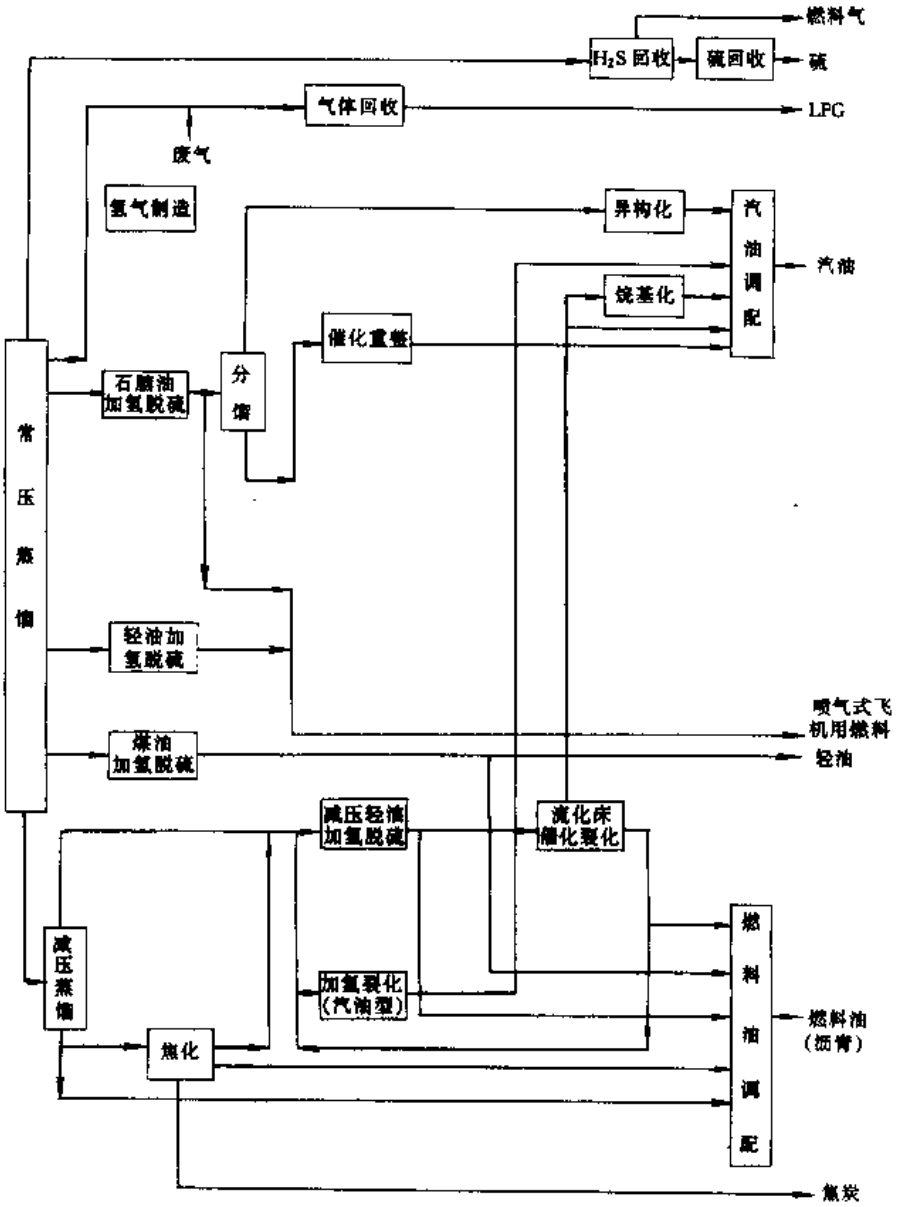


图2 燃料型炼厂流程[3]

2.2.2.　燃料-润滑油型炼厂流程

如图 3 所示。这种类型的炼厂生产的汽油量要少一些。除了汽、煤、柴等轻质油品以外，减压馏分油在润滑油制造装置内经溶剂精制（或加氢精制）、溶剂脱蜡（或催化脱蜡、异构裂化）和补充精制（白土或加氢）等加工过程后生产出各种润滑油基础油调和组分。

其余部分的流程和图 2 类似。

2.2.3.　炼油-化工型炼厂流程

如图 4 所示。

这种类型的炼厂除生产油品以外，还以石脑油为原料生产乙烯、丙烯、丁二烯等化工原料；以重整汽油、裂解汽油为原料生产芳烃；以煤油馏分为原料生产高级醇的原料正构烷烃等。

图 4 与图 2 不同之处有：一部分石脑油送去裂解装置生产乙烯、丙烯。从裂解 C_4 中用萃取精馏方法得到丁二烯作为生产合成橡胶等的原料。裂解汽油经加氢去除二烯烃和硫、氮等杂质后，和重整汽油一起在芳烃抽提装置内把芳烃抽出，再经精馏方法把苯、甲苯和二甲苯分出。甲苯由于其本身用途有限，往往再用脱烷基方法制成苯或者用歧化和烷基转移方法生产苯和二甲苯。一部分直馏煤油馏分用抽提方法把其中的正构烷烃抽出，作为生产高级醇的原料。其余部分的流程和图 2 类似。

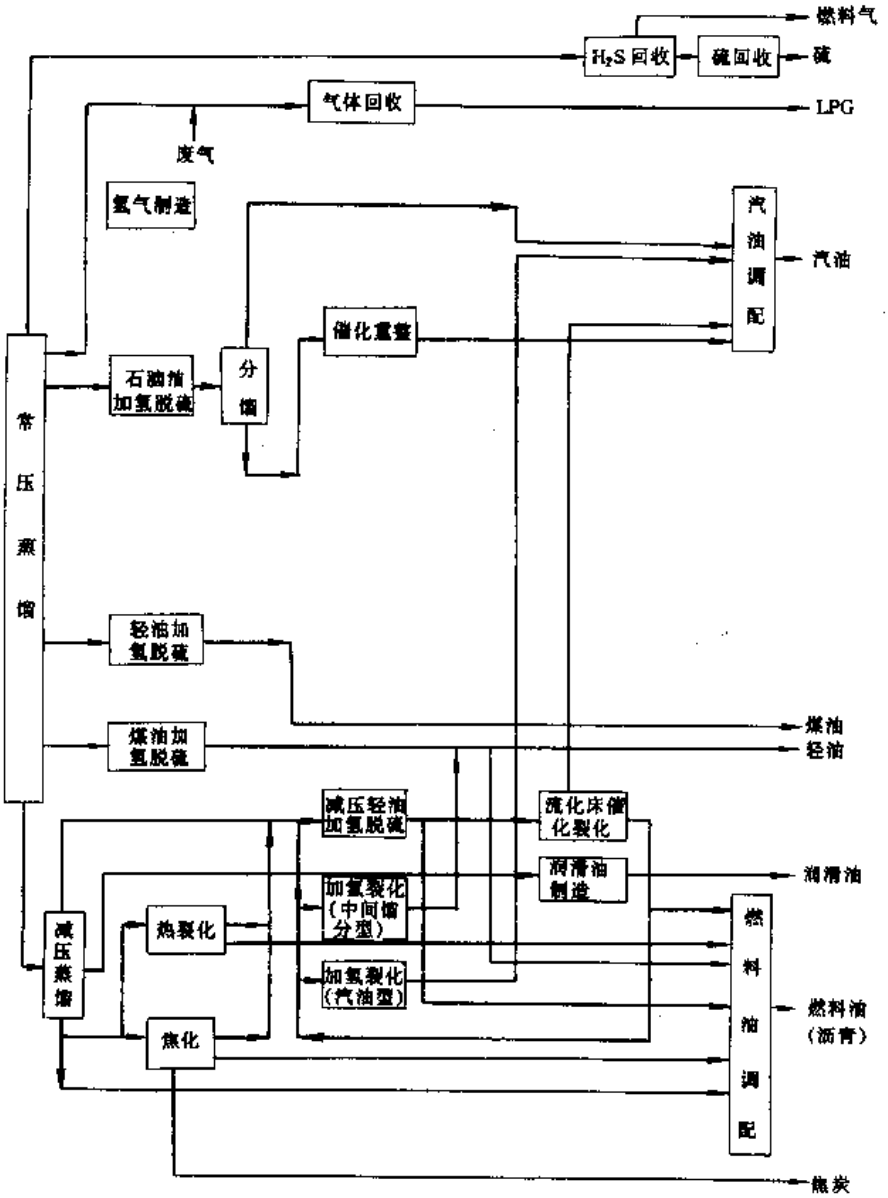


图 3　燃料-润滑油型炼厂流程[3]

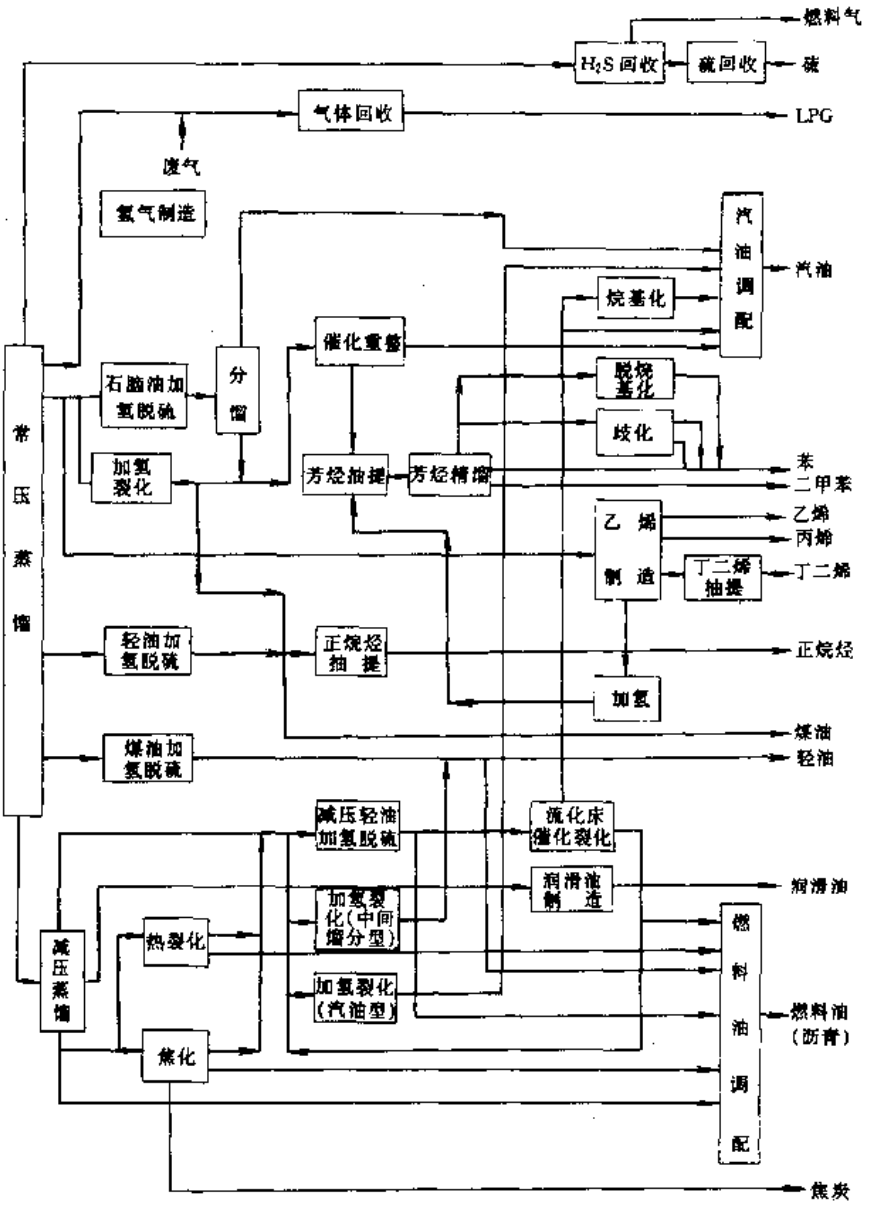


图4 炼油-化工型炼厂流程[3]

3. 炼油工艺过程

要将原油加工成各种燃料、润滑油、石蜡、沥青等石油产品或石油化工原料，一般的程序是先将原油切割成各种不同沸程的馏分，然后将这些馏分或者按照产品规格要求，除去其中的非理想组分和有害杂质；或者经过化学转化，形成所需要的组成，进而加工成产品。石油炼制的主要工艺过程，大致可分成5类。

(1) 分离过程 蒸馏是炼油厂普遍使用的分离手段。借助于蒸馏过程可以按所要求的产品方案，将原油分割成直馏汽油、煤油、柴油，各种润滑油馏分或各种二次加工过程所用的原料。

(2) 转化过程 从原油蒸馏得到的直馏轻馏分数量有限，远不能满足对轻质燃料的要求。转化过程的作用，主要是将重质馏分油转化成轻质产品，是增产轻质产品的重要手段。炼油厂使用的转化工艺有热转化（热裂化、焦化、减粘等）和催化转化（催化裂化、加氢裂化等）两类。早期的炼厂，普遍使用热转化工艺。从1940年以后，在馏分油的加工中，热转化已逐渐被催化转化所取代。残渣油采用何种转化工艺加工，则与其性质密切相关。一般含金属少、残炭低的残渣油可考虑直接采用催化转化工艺。处理金属含量和残炭高的渣油目前世界上还是以热

转化加工为主。

(3) 精制和改质过程　精制和改质，都是提高产品质量的手段。如用电-化学精制，加氢精制或溶剂精制除去产品中杂质或非理想组分；用催化重整将原料中烷烃和环烷烃部分转化为芳烃以提高汽油辛烷值等。

(4) 炼厂气体加工过程　这类过程的作用主要是将炼厂气体中的烯烃组分加工成高辛烷值汽油组分。重要的有烷基化、醚化、叠合等。

(5) 制取特种石油产品的工艺过程　如为生产正构烷烃的分子筛脱蜡过程；为生产各种沥青的沥青氧化过程；各种制蜡过程等。

炼油厂的加工流程，即由上述各类工艺过程组合而成。由于原油性质、产品方案、炼厂规模、环保要求等因素的不同，各个炼厂的加工过程，有着很大的差异。

3.1.　原油脱盐、脱水

从油藏中采出的原油，都含有水和盐。原油中的盐一般为 Na、Ca、Mg 的氯化物或硫酸盐，溶解在原油所含的水中或以微小颗粒悬浮在原油中。进炼厂的原油，虽已在油田经过脱盐、脱水，但一般还不能满足炼厂加工的要求。因而在炼厂还需要进一步脱除。

水和盐的存在，给原油炼制带来很多危害，主要表现在：造成蒸馏装置的操作不稳定；对设备和管线的腐蚀；使加热和换热设备结垢，降低传热效率，增加能耗；使炼油催化剂污染或中毒等。

对原油的脱盐深度，各炼厂要求不一，如只是为了延长开工周期，减轻设备腐蚀，则脱至含盐量<5mg/L 即可；对有加氢裂化或重油催化裂化装置的炼厂，则要求脱至<3mg/L[4]。

炼厂的原油脱盐、脱水，几乎都采用电脱盐法，而且一般为二级电脱盐。其典型的工艺流程见图 5。

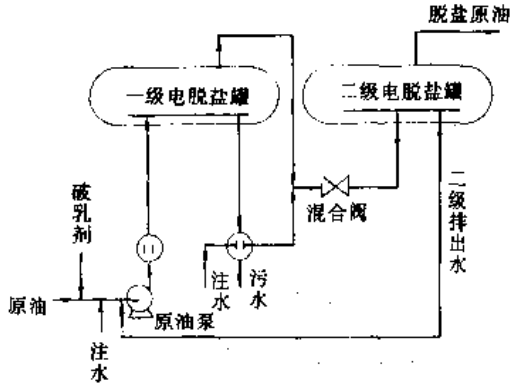


图 5　原油电脱盐（二级）原理流程示意

在原油中加入一定量的水（一般为 5%左右）和破乳剂，并经混合设施充分混合后进入电脱盐罐。在破乳剂和高压电场的作用下，使微小水滴逐渐聚合成较大水滴，然后借重力作用从原油中沉降分离出来。沉降速度服从斯托克定律。

进入脱盐罐的原油，要先加热至 90～130℃，以降低其粘度。为了防止原油汽化影响脱盐效果，脱盐罐要保持一定压力，一般为比原油在脱盐温度下的饱和蒸汽压高 0.2MPa 左右。

电脱盐罐一般都采用卧式。罐内装有 2～3 层电极板，极板间距 200～300mm，在电极板之间形成一个强电场区。电场强度是电脱盐过程的重要参数。每种原油都有其合适的脱盐电场强度，过高或过低，都会使脱盐率降低，常用的电场强度为 800～2000V/cm。

不同原油所适用的破乳剂及其加入量各不相同，应通过试验确定。破乳剂的加入量一般为 10～30g/t 原油。

为合理利用蒸馏装置的余热，电脱盐过程常与蒸馏装置组合在一起。

3.2.　原油蒸馏

蒸馏是石油炼制必经的第一道工序。借助于蒸馏过程，将原油按炼厂所要求的产品方案切割成直馏汽油、煤油、轻柴油、重柴油、润滑油馏分等，或切割成一些二次加工过程的原料如催化重整原料、催化裂化原料、加氢裂化原料等。蒸馏装置设计和操作的好坏，对炼厂有着十分重要的影响。

最早的原油蒸馏采用釜式间断蒸馏。以后改进为釜式连续蒸馏，至今已完全为塔式连续蒸馏所取代，其典型工艺流程见图 6。

经过脱盐、脱水的原油，用泵送经一系列换热器，与温度较高的蒸馏产品和回流油换热，再经管式加热炉加热至 360℃左右，进入精馏塔，此塔在接近大气压力下操作，通常称为常压蒸馏塔。从常压蒸馏塔塔顶馏出汽油馏分或催化重整原料；从塔侧引出煤油（或喷气燃料），轻柴油、重柴油等馏分。塔底产物称常压重油，一般是原油中沸点高于 360℃的重组分。

在炼制轻质原油时，为了减小换热系统和加热炉压降，有在常压蒸馏塔之前增设初馏塔或蒸发塔的。原油在换热至一定温度后进入初馏塔或蒸发塔，从塔顶分出一部分轻质产品。也有在初馏塔开侧线，将侧线馏分再送到常压蒸馏塔上部进行精馏以节约能量。初馏塔底油经加热炉加热后送到常压蒸馏塔蒸馏。设置初馏塔或蒸发塔还可起到稳定常压蒸馏塔操作，减轻常压蒸馏塔腐蚀的作用。

常压重油中沸点大于 360℃的重馏分，是制取各种润滑油和石蜡的原料，也可作为催化裂化，加氢裂化的原料以生产汽油、柴油等轻质产品。如果采用常压蒸馏将这些重组分从常压重油中分离出来，则必须将常压重油加

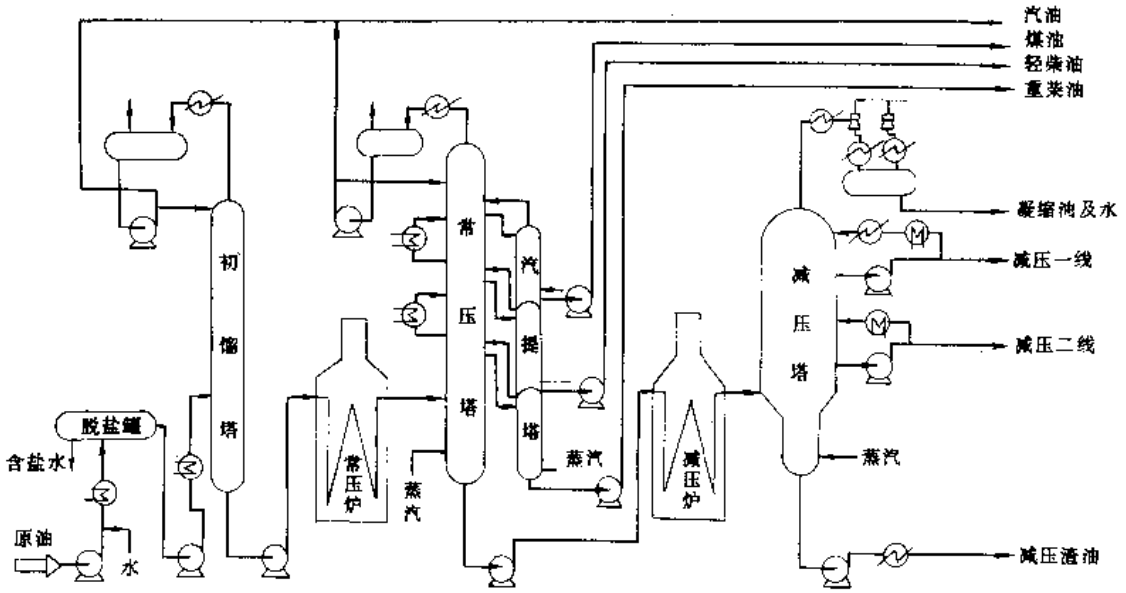


图6 三段汽化常减压蒸馏工艺流程

热至高温。从而导致油品的分解，这不仅会降低油品质量，而且还会加剧设备的结焦，使生产周期缩短。为此需将常压重油在减压条件下进行蒸馏。其加热温度一般控制在420℃以下。

减压蒸馏塔的真空度，由塔顶的蒸汽喷射器或真空泵造成。从减压蒸馏塔顶逸出的是进入塔内的水蒸气、由系统漏入的空气、裂化气及少量油气。馏分油从侧线抽出。塔底为沸点很高的减压渣油，原油中绝大部分的胶质、沥青质富集于其中，一般作为焦化原料或锅炉燃料，也可以进一步加工成高粘度润滑油、沥青或催化裂化原料。

为了保证产品质量(如柴油或煤油的闪点)和提高轻质馏分收率，常压蒸馏塔的各个侧线一般均设汽提塔。用过热蒸汽或重沸器使产品中的较轻组分再汽化返回常压蒸馏塔。减压蒸馏塔的侧线馏分，如作为润滑油的原料，也需设汽提塔。

若对减压蒸馏塔最后一个侧线馏分的金属及残炭含量有严格要求，则在减压蒸馏塔的进料与最后一个侧线间设置洗涤段。

在常压蒸馏塔进料段以下，设有汽提段。从塔底吹入过热水蒸气以降低油气分压，使常压重油中的轻组分气化后进入精馏段。传统的减压蒸馏也使用塔底水蒸气汽提以提高减压馏分油拔出率。80年代以来，不用塔底蒸汽汽提，而靠提高塔顶真空度和减少塔内及转油线压降来获得高拔出率的干式减压蒸馏得到了很大发展。采用干式减压蒸馏有降低能耗，减少含油污水等优点。

为了保持蒸馏塔的热平衡，需用打回流的办法取出蒸馏塔的多余热量。回流有塔顶冷凝回流、塔顶循环回流、中段循环回流等多种方式。采用多点中段回流可使全塔汽、液相负荷分布比较均匀，塔的生产能力提高及对换热系统的优化有利等优点。缺点是流程比较复杂，塔板效率有所降低。塔顶回流与中段回流的取热量分配，对回收利用蒸馏塔的多余热量有重要影响。通常在满足产品分馏精确度要求的前提下，尽量多用高温部分的中段回流。

常压蒸馏塔一般都用板式塔。常用的塔板型式有圆形泡帽、圆形浮阀、条形浮阀、舌型塔板等。减压蒸馏塔应采用压降较小的塔板，常用的有舌型塔板、网孔塔板、V$_1$浮阀、筛孔塔板等。用填料作为蒸馏塔的内件，无论在传热和传质方面，都表现出良好性能，其突出的优点是压降小，特别适宜用于减压蒸馏塔。已有不少炼厂的减压蒸馏塔全部或部分地采用各种型式的填料。常用的填料有环矩鞍型、格栅型、阶梯环型等。

蒸馏装置是炼厂中耗能最大的装置。降低蒸馏装置能耗对炼厂节能有重要意义，提高热回收率是降低蒸馏装置能耗的一个重要措施。蒸馏装置中热流较多，绝大部分热流可用于与原油换热。应用窄点(pinch point)技术，将所有可资利用的热流与冷流分块匹配、合理安排，优选换热器规格，可使整个换热系统达到平均温差合理，传热系数高，压降小，接近最优条件操作，优化后的换热流程，可使原油换热终温大于300℃。

处理含硫、含酸(环烷酸和脂肪酸)原油的蒸馏装置，应考虑设备和管线的防腐蚀措施，如采用耐蚀材料、注缓蚀剂等。

3.3. 催化裂化

催化裂化是当前炼厂中最重要的二次加工过程，是生产轻质油品特别是高辛烷值汽油的重要手段。1936 年第一套固定床催化裂化工业装置在美国投产，石油炼制工艺从此开辟了一个新的领域。1942 年第一套流化催化裂化开发成功，由于其独特的优越性，得到了飞快发展，取代了原来在炼厂中起重要作用的热裂化过程。与热裂化相比，催化裂化具有下列明显优点：

（1）汽油产品的辛烷值高，氧化安定性好。

（2）反应速度快，装置的设备尺寸小。

（3）C_1、C_2 烃类产率低，而可用作烷基化、醚化、叠合原料的 C_3、C_4 产率高。

在许多炼油工业发达的国家中，催化裂化的处理量，仅次于蒸馏装置而居第二位。

3.3.1. 反应机理

石油馏分催化裂化的反应机理十分复杂，到目前为止，正碳离子学说被公认为解释催化裂化反应机理比较好的一种学说，所谓正碳离子是指缺少一对价电子的碳所形成的烃离子，如 RH_2C^+ 正碳离子可以由烃分子与催化剂上的酸性中心相互作用而形成、正碳离子一旦生成以后，就能按以下几种方式反应[5]：

（1）遵循 β 裂变原则，大分子裂化成较小分子。

（2）与其他分子反应。

（3）通过异构化反应生成另一异构体。

（4）与催化剂反应，使链终止。

C—C 链断裂，是石油馏分催化裂化最基本的一次反应，在此基础上进行的二次反应有烯烃叠合、芳烃缩合、异构化、烷基化、芳构化、氢转移等。

3.3.2. 催化剂

催化剂是催化裂化工艺过程的核心，催化裂化催化剂 50 多年来经历了多次的发展和更新，其主要历程见表 6[6]。

当今使用的流化催化裂化催化剂，是各种功能组分的复杂混合物，但主要组分仍是含 Y 型沸石的裂化催化剂本身，它起着主要的裂化作用。其他添加组分（如助燃剂、辛烷值助剂、SO_x 转移剂等），也可作为单独的颗粒添加剂使用。市场上可供选用的催化裂化催化剂已超过 350 种。

60 年代中期沸石型催化剂的开发应用成功，是催化剂技术的一个重大突破，与无定型硅铝催化剂相比，沸石型催化剂的活性高，汽油选择性及稳定性都比较好。沸石型催化剂的应用，是引起催化裂化工艺过程革新的一个重要因素。例如由于沸石型催化剂有很高的裂化活性，大约只需 1～4s 的接触时间就可使烷烃和环烷烃转化，为了使原料在反应器内的停留时间短以减少二次裂化反应，在工业上采用提升管反应器代替原来的床层反应器。

表 6　催化裂化催化剂主要发展历程

年　份	催化剂或添加剂类型
1942	天然白土
1948	低铝微球催化剂
1955	高铝型合成催化剂
1964	喷雾干燥 X 与 Y 型沸石
1974	铂型 CO 助燃剂
1975	Ni 钝化添加剂（锑型）
1980	ReHy 低焦炭选择性催化剂
1983	SO_x 转移剂
1984	辛烷值助剂（ZSM-5）
1985	改性 Y 型沸石（低焦炭选择性及高辛烷值）

Y 型沸石是当前工业催化裂化催化剂中使用最多的一种沸石。当今使用的 Y 型沸石最重要的有下列 3 种：

（1）稀土交换型 Y 沸石（REY），其特点是有优良的选择性，汽油收率高。

（2）超稳 Y 型沸石（USY），其特点是水热稳定性好，汽油辛烷值高，焦炭选择性好，故常用于高辛烷值及渣油裂化催化剂。

（3）稀土交换超稳 Y 型沸石（REUSY），其特点是兼顾汽油产率及辛烷值，并有较好的焦炭选择性。

3.3.3. 原　料

早期的催化裂化装置，主要是按照加工直馏减压馏分油设计的，由于原油种类和具体馏程的不同，各种催化裂化原料的可裂化性也不同。一般用特性因数 K 来关联催化裂化原料的可裂化性[7]：

K 值	相对可裂化性	原料类型
>12.0	高	烷烃
11.3～12.0	中等	环烷烃
<11.3	难	芳烃

为了提高轻质油收率和增加炼厂经济效益，许多炼厂都在寻求扩大催化裂化原料范围。现在已经扩大采用的重质原料有：焦化和减粘裂化的馏出油，减压渣油经溶剂抽提得到的抽出油，经加氢处理的常压重油或减压渣油，甚至常压重油或减压渣油本身。

一般来说，随着催化裂化原料干点的上升，原料中的硫、氮、金属、沥青质等杂质的含量也随之上升。在渣油中这些有害杂质的含量更多，因而给催化裂化加工增加了困难。尽管如此，由于渣油催化裂化的经济效益显著，在减压馏分油中掺入渣油，或将渣油经预处理后作原料的渣油催化裂化自 80 年代以来在炼厂中得到迅速发展。

3.3.4. 工艺流程

催化裂化装置的工艺流程，一般包括以下3个部分：

(1) 反应-再生部分 工艺流程见图7。

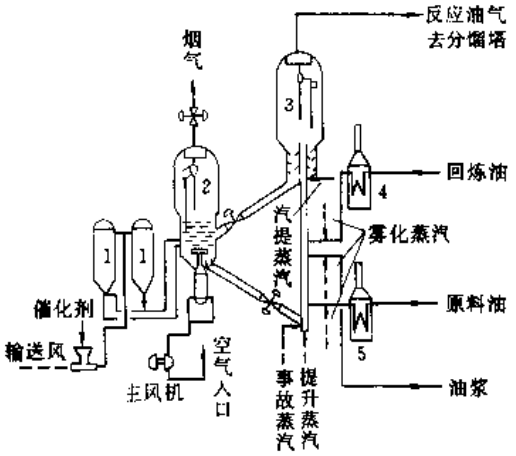


图7 高低并列式催化裂化反应再生系统流程

1—催化剂罐；2—再生器；3—反应器沉降器；4—回炼油加热炉；5—原料油加热炉

新鲜原料和循环油经换热或加热炉加热后与一定量的热再生催化剂一起进入反应器中进行裂化反应。气化了的油与热催化剂颗粒在反应器内密切接触，并携带催化剂沿反应器上升。在使用无定型硅铝催化剂时，一般采用床层反应，在沸石型催化剂出现后，由于其活性高，改用提升管反应器。

在反应进行的同时，一种低H/C比的物质即所谓"焦炭"沉积在催化剂上，因而使其活性降低。活性降低了的催化剂与油气迅速分离，并用蒸汽汽提出吸附于其上的烃类后，转移到一个与反应器分开的容器即再生器中进行烧焦，使催化剂再生。热的再生催化剂再送回反应器，开始下一个循环过程。

反应-再生是催化裂化装置最关键的部分。反应器、再生器的结构和布置，国外很多公司都有其自己可形成专利的特点，几种典型的两器型式见图8～图13。

(2) 分馏部分 工艺流程见图14。

由反应器顶部出来的反应产物进入分馏塔，反应产物在此被分割为不同产品：塔顶为汽油及裂化气体；侧线抽出轻、重柴油和回炼油；塔底为油浆。油浆中含有少量被反应油气夹带到分馏塔的催化剂，可循环回反应器进行回炼，或经澄清分出催化剂后作生产针焦、炭黑的原料。也可用作燃料油的调合组分。

进入分馏塔的反应油气，呈过热状态，并带有少量催化剂。因此催化裂化分馏塔与一般油品分馏塔不同，在进料段上方设有冷却-洗涤段，一方面使油气冷却到接近饱和状态，另一方面洗涤除去油气中夹带的催化剂。

(3) 吸收-稳定部分 工艺流程见图15。

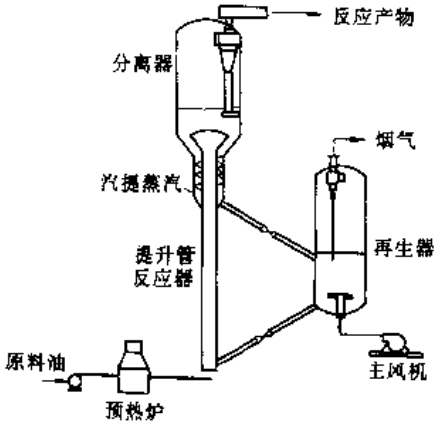


图8 UOP并列式设计

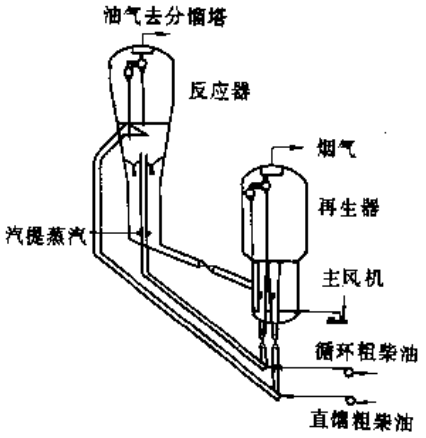


图9 德士古公司弯提升管FCC装置

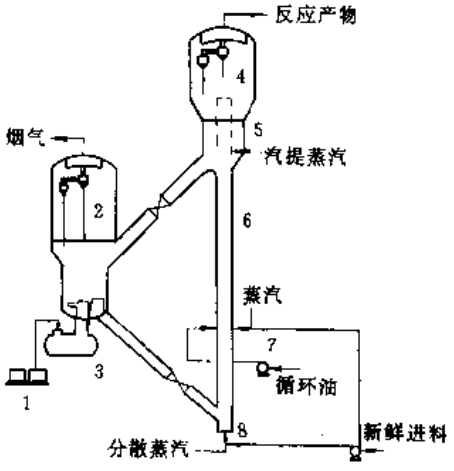


图10 海湾石油公司FCC装置设计

1—主风机；2—再生器；3—空气加热器；4—旋风分离器；5—汽提段；6—提升管反应器；7—上原料喷嘴；8—下原料喷嘴

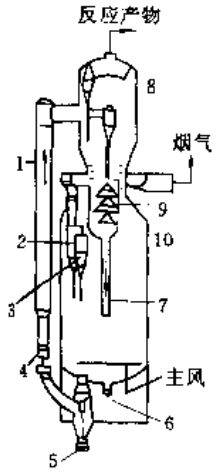


图 11　凯洛格正流 F 型
1—提升管反应器；2—两级再生器；3—旋风分离器；4—进料喷嘴；5—再生剂塞阀；6—待生剂塞阀；7—待生剂主管；8—分离器；9—汽提段；10—再生器

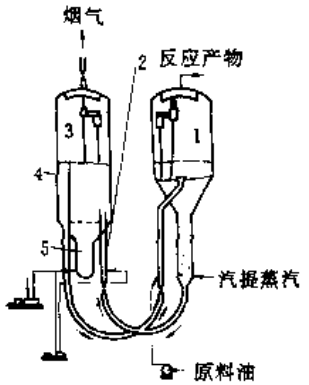


图 12　美孚石油开发公司 N 型
1—反应器；2　催化剂循环控制提升管；3—再生器；4—溢流井；5—开工加热炉

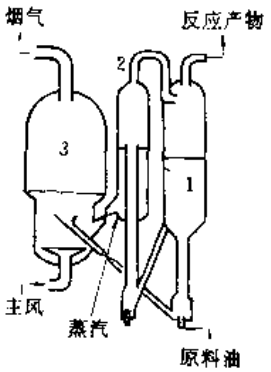


图 13　壳牌石油公司 FCC 装置
1—反应器；2—汽提器；3—再生器

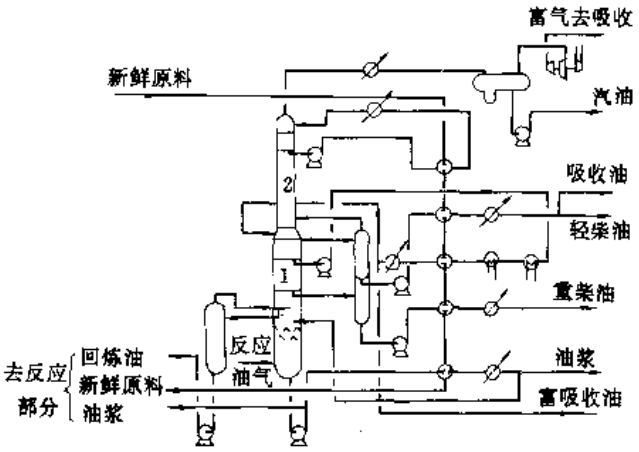


图 14　分馏系统工艺流程
1—反应器；2—分馏塔

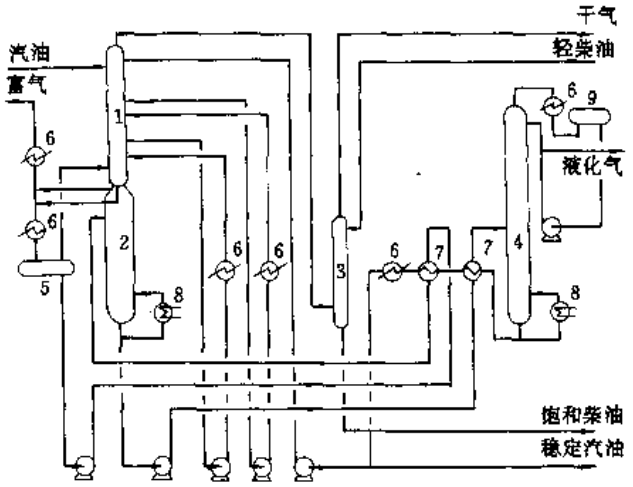


图 15　双塔吸收稳定流程
1—吸收塔；2—脱吸塔；3—再吸收塔；4—脱丁烷塔；5—平衡罐；6—冷凝器或冷凝冷却器；7—换热器；8—重沸塔；9—回流罐

吸收-稳定部分是用吸收和精馏的方法将塔顶馏分分离成蒸气压合格的汽油、C_3-C_4 液化石油气以及燃料气。

从分馏塔顶油气分离器出来的气体，经压缩、冷却并分出凝析油后进入吸收塔，用稳定汽油和粗汽油作吸收油，吸收塔顶出来的燃料气需经再吸收塔用轻柴油回收其中的汽油馏分。吸收了 C_3、C_4（同时也吸收了部分 C_2）的富吸收油由塔底出来与压缩富气再一次平衡后送至脱吸塔顶以脱除富吸收油中的 C_2，从塔顶出来的脱吸气中除 C_2 外，还含有 C_3、C_4，因而将其冷却后再送去与压缩富气平衡，塔底的脱乙烷汽油送至稳定塔中部，在此

将汽油中的C_3、C_4脱除，塔底部即为蒸气压合格的稳定汽油。

自再生器出来的高温烟气，经烟气轮机、废热锅炉或CO锅炉以回收再生烟气中的能量。

3.3.5. 操作参数

影响催化裂化反应的主要操作参数有：

(1) 反应温度 反应温度是调节催化裂化转化率的主要变量。工业上常采用不同的反应温度来实现多产汽油、多产柴油或多产气体等不同生产方案。常用的反应温度为480～510℃。

(2) 反应压力 提高反应压力可提高转化率，但同时也提高了生焦的反应速度。工业装置的反应压力，要结合生焦趋势和烟气能量回收的经济效益综合考虑，对于有烟气能量回收设施的反应压力（表压）一般为0.25～0.3MPa，无烟气能量回收设施的则可低一些，表压约为0.07～0.27MPa。

(3) 反应时间 反应时间过长，会增加二次裂化反应，使汽油和柴油的产率下降。因此适当控制反应时间，特别对高活性催化剂是十分重要的。采用高反应温度和短反应时间(2～3s)，可以得到高的汽油收率和汽油辛烷值；要想多得柴油馏分则采用较低反应温度和较长的反应时间（3～4s)。

(4) 剂油比 剂油比为单位时间内催化剂循环量与反应器总进料量的比值。提高剂油比相当于增加反应时间，在同样反应温度下可提高转化率。剂油比大时，单位催化剂上的积炭量就较少，使催化剂活性下降的程度相应地要小些，但剂油比受反应温度和装置热平衡控制。一般当反应温度不变时，剂油比也基本不变。

(5) 催化剂类型及活性 催化剂的类型及活性，对转化率和产品分布有重要影响，典型数据见表7。

表7 催化剂类型及活性对催化裂化反应的影响

项目	催化剂				
	13%氧化铝	25%氧化铝	低活性沸石	高活性沸石	高活性沸石及CO助燃剂
预热温度，℃	366	379	338	321	266
<220℃产品转化率，%	68	70	72	79	79
产率					
C_1、C_2，%(重量)	2.8	3.0	2.5	2.5	2.5
C_3，%(体积)	8.3	8.7	8.0	9.2	9.2
C_4，%(体积)	15.3	15.9	14.6	15.8	15.8
C_5～220℃，%(体积)	52.0	52.7	56.7	62.8	64.2
柴油馏分，%(体积)	27.0	25.0	23.0	16.0	16.0
塔底油，%(体积)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
焦炭，%(重量)	5.9	5.9	5.9	5.9	4.8

(6) 再生催化剂含碳量 催化剂种类不同，再生催化剂含碳量对催化剂活性的影响亦不同。对无定型硅铝催化剂，当再生催化剂含碳量低于0.7%后，含碳量对催化剂活性影响不再显著，因此无必要追求过低的含碳量。但对沸石型催化剂，则再生催化剂的含碳量对催化剂活性影响很大（见表8)。为了充分发挥沸石催化剂的性能，再生催化剂含碳量应保持在0.2%以下，最好在0.05%以下。

表8 再生催化剂含碳量对催化裂化产率的影响

项目	再生催化剂含碳量，%(重量)			
	0.6	0.4	0.2	0.05
再生温度，℃	615	627	643	677
产品收率				
C_2及C_2以下，%(重量)	1.9	2.2	2.5	2.8
C_3，%(体积)	7.3	8.1	9.1	10.0
C_4，%(体积)	13.2	14.5	15.7	16.5
C_5～221℃，%(体积)	59.2	60.8	62.8	64.7
柴油，%(体积)	22.5	19.2	16.0	13.0
塔底油，%(体积)	5.0	5.0	5.0	5.0

3.3.6. 渣油催化裂化

由于渣油原料中残炭值、金属和硫、氮含量高，渣油催化裂化通常会遇到下列问题：

a. 焦炭产率高，导致再生器烧焦负荷大，反应器和再生器的热平衡难以维持。

b. 原料中的金属几乎全部沉积在催化剂上，使催化剂受到污染，活性和选择性降低，最终使轻质油品产率下降，焦炭和氢气产率增加。

c. 产品中硫、氮含量高，影响产品质量，再生烟气中的SO_x、NO_x含量也高，对大气造成污染。

为此，对渣油催化裂化需要采用一些特殊工艺技术，主要有：

(1) 渣油原料进行预处理，以降低其杂质含量，预处理工艺有加氢处理、溶剂脱沥青、硫化床脱炭处理等。

(2) 采用抗金属污染、低焦炭产率的催化剂。

(3) 使用金属钝化剂，降低污染金属的活性，从而减少它的影响。

(4) 设置再生器取热设施或多排油浆以减少焦炭产率，维持反应器和再生器热平衡。

(5) 改进进料喷嘴结构以改善原料雾化情况。

(6) 加大提升管反应器中水蒸气用量，降低油气分压，有利于渣油气化。

(7) 采用油、剂快速分离器。

3.3.7. 产品收率和操作条件

典型数据见表9。

表9　一、馏分油催化裂化操作条件和产品收率

裂化原料油	胜利减压馏分油	胜利减压馏分油
催化剂类型	无定型硅铝催化剂	Y15型沸石催化剂
反应方式	床层反应	提升管反应
原料密度（20℃），g/cm³	0.8810	0.8996
反应温度，℃	468	473
再生剂含碳，%（重量）	0.43	0.3
剂油比	5.7	4.1
回炼比	1.12	0.47
转化率，%（重量）	61.0	61.5
产品产率，%（重量）		
气体	11.0	9.7
汽油	44.0	46.9
轻柴油	39.0	36.8
重柴油		1.7
焦炭	5.5	5.0
轻质油收率，%（重量）	83	83.7

表9　二、渣油催化裂化操作条件和产品收率

原　　料	大庆常压渣油	华北馏分油20%（重量） 华北常压渣油80%（重量）
催化剂	Y15沸石催化剂	Y15沸石催化剂
提升管出口温度，℃	480	483
回炼比	0.34	0.43
剂油比	5.79	5.55
再生剂含碳，%（重量）	0.38	0.38
再生器密相床温度，℃	641	670
总转化率，%	73.8	73.65
产品产率，%（重量）		
裂化气	13.82	14.49
汽油	50.08	47.68
轻柴油	26.2	26.35
焦炭	9.90	11.48
轻质油收率，%（重量）	76.28	74.03

3.4.　加氢裂化

加氢裂化实质上是催化加氢和催化裂化两种反应的综合。这种工艺过程具有原料适应性强、产品灵活性大、质量好、收率高等特点。因此是炼厂中提高轻质油收率、提高产品质量的重要手段。在市场对中间馏分的需求日益增长的情况下，加氢裂化工艺更显得重要。制约这种工艺发展的一个重要因素是其投资较高。

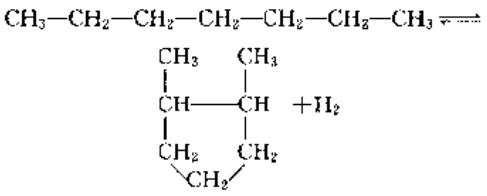
3.4.1.　主要反应

（1）烷烃的反应　在加氢裂化过程中烷烃的反应包括裂化反应、异构化反应和环化反应。

烷烃的裂化反应遵循正碳离子机理，C—C键的断裂发生在正碳离子的β位置，所以加氢裂化很少生成C_3以下的烃类。

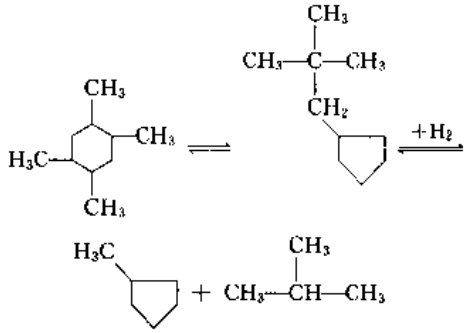
烷烃的异构化反应与裂化反应同时进行，反应产物中异构烃含量甚至超过热力学平衡值。

烷烃分子在催化剂的加氢活性中心上经脱氢而发生少量的环化作用，见式（3）。



（3）

（2）环烷烃的反应　单环环烷烃在加氢裂化过程中先发生异构化反应，然后是侧链断裂，断裂下来的烷基多生成异构烷烃，而环本身很少断裂，如式（4）所示。

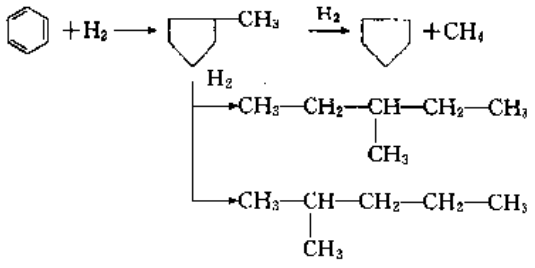


（4）

带长侧链的单环环烷烃在反应过程中主要是侧链断裂，不容易开环。

多环环烷烃在加氢裂化时，首先发生一个环的异构化生成五元环衍生物而后断环。环的断裂是逐个进行的。随着转化深度增加，最终生成单环环烷烃。

（3）芳烃的反应　苯在加氢裂化条件下的反应包括以下过程：苯加氢，生成的六元环烷发生异构化，五元环开环和侧链断开。反应式如式（5）所示。



（5）

稠环芳烃加氢裂化也包括上述过程，它的加氢和断环也是逐环进行的。

3.4.2.　催化剂

加氢裂化催化剂属于双功能催化剂，即催化剂由具有加（脱）氢功能的金属组分和具有裂化功能的酸性载体两部分组成，根据不同原料和产品要求需对这两种功能

进行适当的选择和匹配。

(1) 加氢组分的选择 常用加氢组分的加氢活性强弱次序为：

Pt，Pd>W-Ni>Mo-Ni>Mo-Co>W-Co

铂和钯虽然加氢活性最高，但对硫的敏感性很强，一般只用于两段加氢裂化中的第二段反应器。在以中间馏分油为主要产品的单段加氢裂化催化剂中，普遍采用 Mo-Ni 或 Mo-Co 组合金属作为加氢组分。

(2) 裂化组分的选择 常用的裂化组分是无定型硅酸铝和沸石。

加氢裂化催化剂所使用的无定型硅酸铝以氧化铝为主要成分，其中 SiO_2 含量在20%～50%之间，这种硅酸铝具有适中的酸度，适合于制备多产中间馏分油的加氢裂化催化剂。

把沸石作为加氢裂化催化剂的一种裂化组分是加氢裂化工艺发展的一大成就。由于沸石具有较多的酸性中心，使催化剂的活性提高，从而可以降低操作温度和压力。使反应在较缓和的条件下进行。沸石还可通过离子交换引进不同的阳离子，并经过各种化学或热处理后来改善其催化和抗水热、抗氨性能。一种新的发展趋势是将沸石和无定型硅酸铝调制成复合型酸性载体，通过改变二者的相对比例和性质，使其分别适用于多产汽油或多产中间馏分油。

3.4.3. 原 料

加氢裂化所用原料油范围很广，包括粗汽油、直馏轻、重馏分油、焦化馏出油、催化裂化馏出油、脱沥青重油等。

进料中的氮化物，尤其是碱性氮化物会强烈地吸附在催化剂表面上，使酸性中心被中和，导致催化剂活性损失。因此加工氮含量较高的原料油时，需要将原料油预加氢脱氮，一般要求控制加氢裂化反应器进料的含氮量小于 10mg/kg。

原料油中砷、铅等元素会在催化剂表面生成强的化学吸附键而使催化剂中毒。因此一般要控制馏分原料油中砷＋铅的含量不超过 500μg/kg。

铁对催化剂的活性影响不大，但铁的盐类沉积在催化剂上，将使床层压力降增大，迫使装置在催化剂活性尚未丧失之前就须停工处理，缩短了开工周期。因此馏分原料油中铁含量要控制小于 2mg/kg。此外对馏分原料油还要求控制铜＋钒＋镍小于 2mg/kg，钠小于 1mg/kg。对渣油原料，则一般要求脱金属预处理。

3.4.4. 馏分油加氢裂化工艺流程

工业化的馏分油加氢裂化工艺已有好多种。用于馏分油或脱沥青油的加氢裂化，都采用固定床反应器，基本上按3种流程操作，即一段加氢裂化、两段加氢裂化和串联加氢裂化。

(1) 一段加氢裂化工艺流程 常用于由减压馏分油或脱沥青油生产中间馏分油(航煤、柴油)，润滑油原料；或用粗汽油生产液化气。根据对产品的要求不同，可以有3种不同操作方式，即原料油一次通过、尾油部分循环、尾油全部循环，其典型流程见图16。

(2) 两段加氢裂化工艺流程 两段流程中第一段的任务是精制，主要目的是脱除原料油的氮、硫、金属等杂质，为第二段裂化制备好进料。从精制反应器出来的反应物，须经汽提塔脱除 NH_3 及 H_2S 后再进二段反应器，这种流程的特点是对原料的适应性大，操作灵活性大。其典型工艺流程见图17。

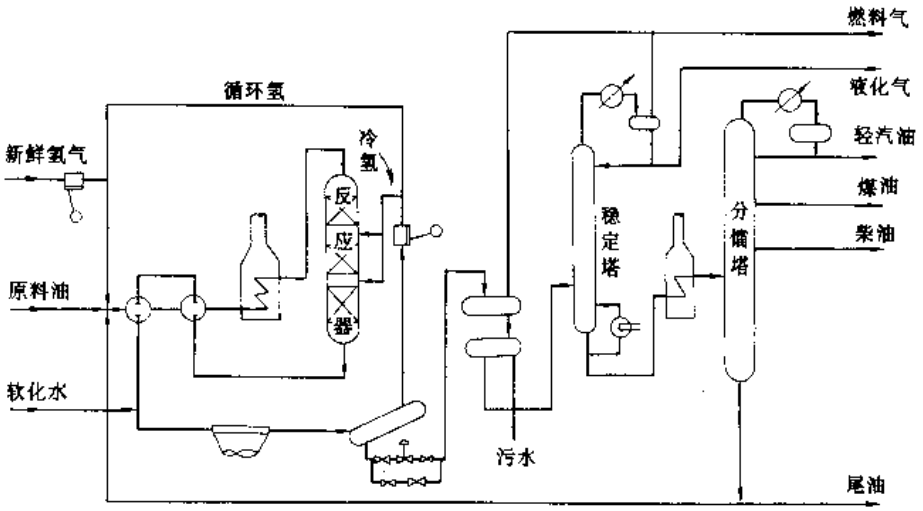


图16 一段加氢裂化工艺流程

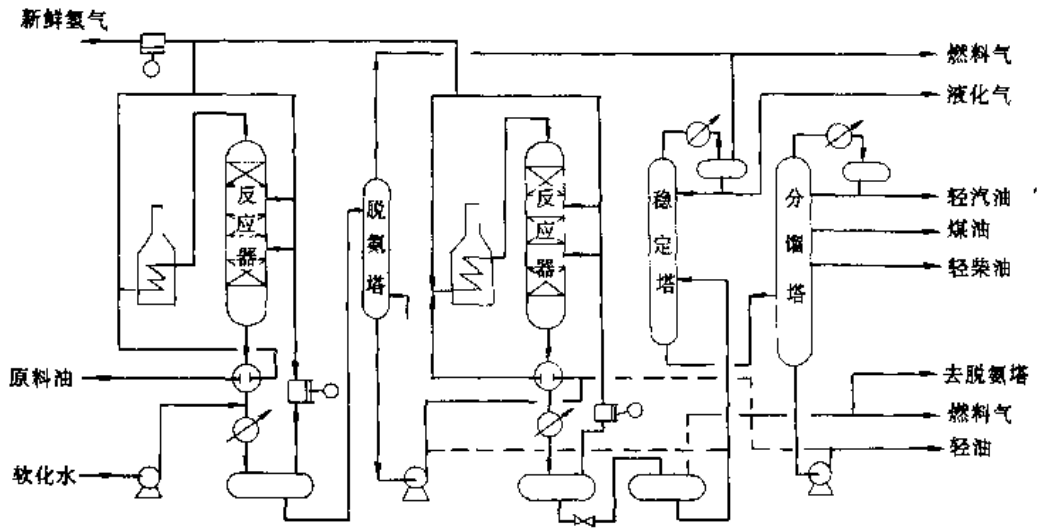


图 17　两段加氢裂化工艺原理流程

(3) 串联加氢裂化工艺流程　串联加氢裂化也采用两个反应器。第一个反应器中装入脱硫、脱氮性能好的加氢精制催化剂。第二反应器中装入抗氨、抗硫化氢性能好的沸石催化剂。因此从精制反应器出来的反应物料不需经汽提塔脱氨和硫化氢，而直接进入二段反应器。流程比较简单，见图 18。

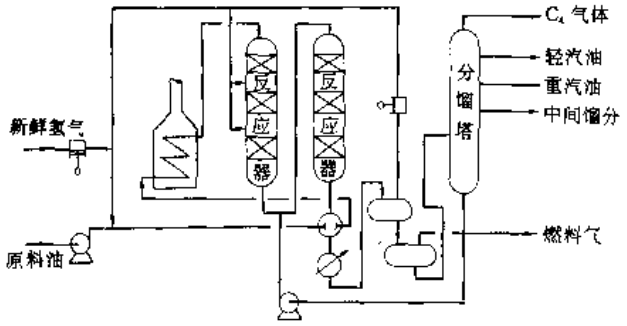


图 18　串联法加氢裂化原理流程

3.4.5.　主要操作参数

(1) 反应压力　提高反应压力，有利于转化率的提高，也有利于减缓催化剂表面积炭速度，延长催化剂寿命，但投资增加。随着活性更高的催化剂的开发，反应压力逐步趋于下降。一般来说，原料越重，所含的稠环芳烃和氮化物越多。所需的反应压力也越高。基于同样原因，二次加工油的反应压力须比直馏原料高。常用的反应压力为 10～20MPa。

(2) 反应温度　反应温度提高则反应速度加快，由于加氢裂化是强放热反应，因而释放的反应热也相应增加，如不及时将反应热从系统中导出，会使床层温度骤升，导致催化剂超温，活性受到损坏。因此，反应温度是加氢裂化中必须严格控制的重要操作参数。反应器各床层的温度主要是通过在各床层间注入一定量的冷氢来控制。常用的反应温度范围为 360～430℃。

(3) 氢油比　提高氢油比可以增加氢分压，有利于提高原料油的气化率，降低催化剂表面积炭速度，还可以有效地将反应热从系统中导出。但增加了动力消耗，使操作费用增加。常用的氢油体积比为 (500～2000) ∶1。

(4) 空速　调节空速，可以控制加氢裂化反应深度，改变产品分布。空速降低，反应时间增加。加氢裂化反应深度提高；提高空速则裂化深度降低，轻质油品收率下降而中间馏分油的收率提高。常用的空速为 0.5～$2h^{-1}$。

3.4.6.　馏分油加氢裂化的产品产率

加氢裂化的产品产率随原料油性质、操作方式、产品方案、操作条件的变化而有很大不同。举例如表 10。

3.4.7.　渣油加氢裂化 (渣油加氢处理)

由于原油质量、市场需求、以及对环境保护的要求，促进了渣油加氢裂化的发展。但因其投资高，氢耗大，所以至今建成投产的渣油加氢裂化装置为数不多。

渣油原料中重金属、硫、氮、沥青质、残炭等的含量远较馏分油原料高，给加氢裂化的操作带来困难。依反应床层类型，渣油加氢裂化工艺可分为 4 种。

(1) 固定床加氢裂化　这种工艺的操作比较简单，其缺点是运转周期较短，一般不超过一年。为维持适当的运转周期，渣油原料的金属含量以控制在≤100mg/kg 为宜，其转化率较低，一般不超过 50%。

(2) 沸腾床 (膨胀床) 加氢裂化　这种工艺借助于反应物料自下而上的流动，使反应器内催化剂床层膨胀，使其处于沸腾状态下完成加氢裂化反应。反应温度较固

表10 馏分油加氢裂化产品产率

操作方式	串联法全循环	串联法全循环
产品方案	生产中间馏分	生产石脑油
原料性质		
密度(15℃),g/cm³	0.904	0.8674
S,%(重量)	0.5～0.88	0.12
N,%(重量)	0.201	0.05
康氏残炭,%(重量)	0.3	0.044
初馏点,℃	345(5%馏出)	257
干点,℃	531	528
操作条件		
精制反应器温度,℃	381～396	381
裂化反应器温度,℃	387～397	373
反应压力,MPa	17.5	14.8
空速,h^{-1}		
精制段	0.94	0.95
裂化段	1.14	1.49
氢油比(标准状态)		
m^3/m^3		
精制段	842	719
裂化段	985	524
产品产率,%(重量)		
C_1～C_2	8.8	0.46
C_3～C_4		16.24
C_5以上轻石脑油	16.4	20.23
重石脑油	13.1	66.37
喷气燃料	43.1	
轻柴油	21.6	

定床高，一般为400～460℃，转化率较高，采用尾油循环时，转化率甚至可大于95%。

这种型式的反应器，可在运转过程中随时加入或排出催化剂，以维持催化剂活性。因此对原料的要求不像固定床那样严格，但反应器的结构比较复杂。由于反应器内催化剂与反应物料呈返混流动，不易得到深度精制的产品，并且在排出的废催化剂中夹带有新鲜催化剂，降低了催化剂的利用率。工业装置中常用多个反应器串联操作，以达到较好的技术效果。

(3) 移动床加氢裂化 一般只在脱金属反应器中采用移动床，后面串联的精制和裂化反应器仍用固定床。这种反应器有两种型式，一种是反应物料上进下出，催化剂从反应器顶料斗加入，缓慢向下移动。从反应器底部连续或间断排出，壳牌公司的Hycon工艺即采用此种方式。另一种型式是催化剂亦由反应器顶加入，但反应物料下进上出，与催化剂呈逆流移动，如IFP的Hyvahi工艺与雪弗龙公司OCR工艺。

移动床反应器内催化剂呈活塞式缓慢向下流动，其利用率较高。但反应器结构复杂，控制水平要求较高。

(4) 悬浮床加氢裂化 这种工艺实际上是一种在原料内加少量添加物的临氢热裂化，主要目的是深度转化劣质重渣油，制取较轻的二次加工原料，产品精制深度不高，脱硫率一般为60%～70%，但脱金属和脱残炭可达90%。这种反应器的结构简单，压力低，投资少，是一种有发展潜力的渣油改质技术。

各种渣油加氢裂化的操作参数及一般性能见表11。

表11 各种渣油加氢工艺的操作参数及一般性能

项 目	固定床	沸腾床	悬浮床	移动床
原料油	重渣油	较劣重渣油	劣质重渣油	较劣重渣油
金属含量，mg/kg	200～400	≤800		≥400
残炭，%（重量）	10～20	≤40		≥20
反应条件				
压力，MPa	≥15	≥15	≤15	约15
温度，℃	370～420	400～450	450～480	370～440
空速，h^{-1}	0.2～0.5	0.2～0.8	≥1.0	
重油转化率，%	20～50	50～90	>90	50～90
脱硫率，%	>90	60～90	60～70	>90
脱氮率，%	50～70	30～50	30～40	
脱金属率，%	70～90	70～95	80～95	80～95
脱残炭率，%	50～70	60～80	70～90	70～85
化学氢耗，m^3/m^3	约150	200～300	250～300	200～300
反应历程	催化反应	催化＋热反应	热反应	催化反应
催化剂浓度	高	中等	较低	较高
技术难易程度	简单	复杂	较复杂	较复杂

3.5. 热裂化

在炼油工业中，热裂化是指单纯靠热的作用将重质原料油转化成气体、汽油、柴油和燃料油的工艺过程，这种过程在炼油技术发展的历史中，曾经起过重要作用，直到本世纪40年代初期，还是炼油厂中的主要支柱。

热裂化工艺的主要缺点是所得液体产品含不饱和烃多，稳定性差；汽油辛烷值虽高于直馏汽油，但远低于催化裂化汽油；柴油亦需经过加氢等精制过程才能符合产品质量规格要求。因此自从催化裂化工艺问世后，热裂化过程几乎全被催化裂化过程所取代。不过热裂化工艺具有工艺技术简单，操作方便，建设费用低等优点，因而仍有少数炼厂还在使用。

烃类在热的作用下，主要发生两类反应：一类是裂解反应，它是吸热反应；一类是缩合反应，它是放热反应。其反应机理，一般认为可用自由基理论解释，烃类热裂化的难易顺序为：(1) 烷烃；(2) 烯烃；(3) 环烷烃；(4)

芳烃。

热裂化工艺有双炉裂化和单炉裂化两种流程，双炉裂化流程是借助分馏塔把裂化原料油和循环油分成轻、重两股油料，根据轻油和重油裂化性能的不同，分别进入轻油炉和重油炉选择不同加热温度进行裂化，因此又称选择性裂化。这种流程由于轻、重油加热炉的操作条件是按油料性质确定的，有利于防止加热炉结焦，延长开工周期，并可选择较高的单程转化率，多产汽油。典型的双炉裂化流程见图 19。

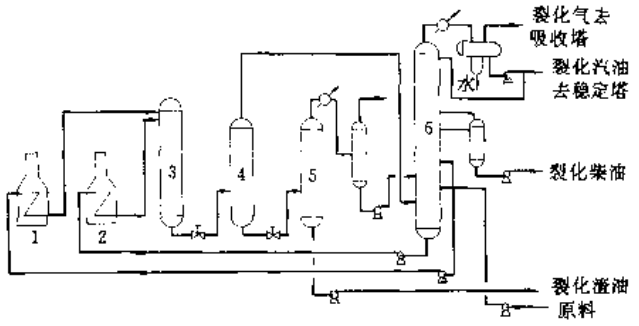


图 19　双炉热裂化原则流程图

1—轻油炉；2—重油炉；3—反应塔；4—高压闪蒸塔；5—低压闪蒸塔；6—分馏塔

在单炉裂化流程中，原料油和循环油不分割成轻、重油分别进行裂化，而是混合裂化，因此只要一台加热炉，其典型流程见图 20。

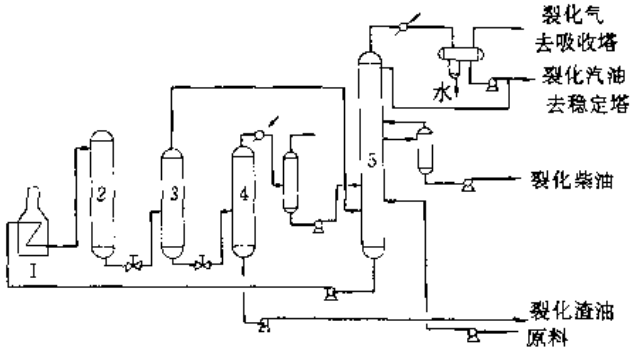


图 20　单炉热裂化原则流程图

1—加热炉；2—反应塔；3—高压闪蒸塔；4—低压闪蒸塔；5—分馏塔

热裂化的产品产率与原料油性质和操作方式密切相关，典型的操作数据见表 12。

3.6.　焦　化

焦化是以贫氢的重质油（如减压渣油、裂化渣油）为原料，在高温下进行深度热裂化和缩合反应的热加工过程。焦化的主要目的是为了提高轻质油收率或生产优质石油焦。

表 12　热裂化典型操作数据

裂　化　工　艺	双炉裂化	单炉裂化
裂化原料（大庆馏分油＋焦化馏出油）		
残炭，%（重量）	0.02	0.02
<350℃馏分，%（重量）	13	12
裂化条件		
炉出口温度（重油炉/轻油炉），℃	490/500	496
反应塔压力，MPa	1.8	2.0
循环比	2.6	2.0
高压闪蒸塔压力，MPa	0.7	0.7
低压闪蒸塔压力，MPa	0.05	0.05
产品收率，%（重量）		
气体	9	8
汽油	35	27
柴油	29	34
裂化渣油	27	31

焦化过程的产品有气体、汽油、柴油、蜡油和焦炭。焦化汽油和焦化柴油中烯烃、硫、氮含量都比较高。必须经过加氢精制等精制过程才能满足使用要求。焦化蜡油主要用作催化裂化原料。焦炭可作工业用燃料或用于黑色冶金工业。如果焦化原料及生产方法选择得当，所得的优质石油焦经煅烧和石墨化后，可用于炼铝、炼钢等电炉的电极。

由于焦化技术的不断改进，使它至今仍不失为提高轻质油收率的一种比较简易和便宜的方法，在当前炼油工业中仍然占有相当重要的地位。炼厂中采用的焦化方法，现在主要有延迟焦化、流化焦化和灵活焦化 3 种。

3.6.1.　延迟焦化

延迟焦化与热裂化相似，但控制原料油在加热炉管中基本上不发生裂化反应，而延缓至专设的焦炭塔中进行裂化、缩合反应。“延迟焦化”这一名称即由此而来。在全世界的焦化能力中，延迟焦化占首位。

延迟焦化的典型工艺流程见图 21。

原料经换热和加热炉对流段加热至 350℃左右进入焦化分馏塔底部。原料和循环油一起从塔底抽出，送经加热炉的辐射炉管，快速加热升温到 500℃左右后进入焦炭塔底部，为了使高温油料在炉管内不发生过多的裂化反应，必须设法缩短油料在炉管内的停留时间。为此，常采用较高的冷油流速（1.4～2.0m/s）或向炉管内注水或水蒸汽。

延迟焦化的化学反应主要在焦炭塔内进行。生成的焦炭也都积存在此塔中，随着油料的不断进入，焦层逐渐

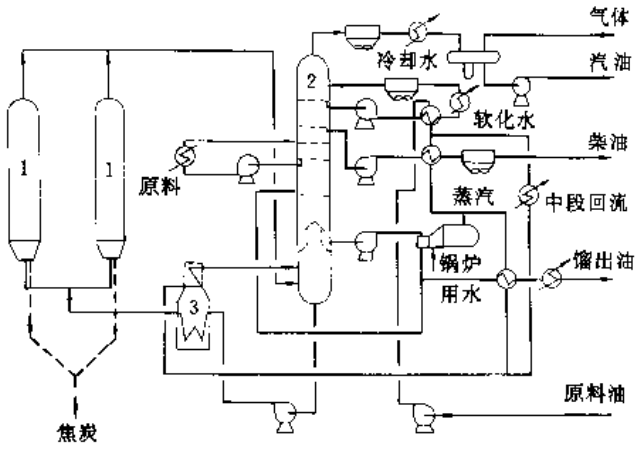


图21 常规延迟焦化流程示意图
1—焦炭塔；2—分馏塔；3—加热炉

升高。为了防止焦炭塔顶油气管线和分馏塔底结焦，焦炭层上面要留有3～6m的空高。

焦炭塔为间断操作，当一个焦炭塔进行反应充焦时，另一个焦炭塔则进行除焦和油气预热。两座焦炭塔用四通阀切换。因此整个延迟焦化装置仍具有连续操作的特点。已充满焦炭的焦炭塔在切换后先用水蒸气吹出塔内油气，再用水冷却焦层至90℃左右，然后开始用水力除焦。利用10～12MPa的高压水从水力切焦器喷嘴喷出的强大冲击力将焦炭切割下来。每个焦炭塔的切换周期包括生焦时间和除焦及辅助操作所需的时间，一般为48h。

由焦炭塔顶出去的反应产物进入分馏塔分离成汽油、柴油、蜡油和循环油。

影响延迟焦化反应的工艺参数如下。

(1) 反应压力 一般指焦炭塔塔顶压力。反应压力提高，将使焦炭产率增加，气体产率略有增加，液体产率减少。为了多得液体产品，延迟焦化装置的设计趋势是在最大限度范围内降低反应压力。通常为0.15～0.27MPa，但这种趋势不适用于生产针状焦的特殊情况，生产针状焦的反应压力甚至高达0.7MPa。

(2) 反应温度 一般是指加热炉出口温度。温度高则焦炭的挥发分含量低，焦炭产率下降。但温度过高，则生成的焦炭很硬，增加了水力除焦的困难，同时还会增加加热炉管结焦的可能性，如温度过低，则焦化反应难以充分进行，将生成沥青和软焦。因此反应温度实际上必须维持在一个很窄的范围内。通常为495～505℃。生产针状焦时，要采用变温操作，变化范围一般为460～510℃。

(3) 循环比 循环比对产品分布有着同操作压力一样的综合影响，即循环比增加，焦炭与气体产率增加，而液体产品产率下降。对一般原料，循环比通常为0.05～0.5；对于重质易结焦原料，循环比较大，有时达1.0左右。

几种减压渣油延迟焦化的产品分布见表13。

表13 几种减压渣油延迟焦化的产品分布

原料油	大庆减压渣油	胜利减压渣油	辽河减压渣油
主要工艺条件			
炉出口温度，℃	500	500	500
循环比	0.3	0.45	0.43
产品分布，%(重量)			
气体	8.3	6.8	9.9
汽油	15.7	14.7	15.0
柴油	36.3	35.6	25.3
馏出油	25.7	19.0	25.2
焦炭	14.0	23.9	24.6
液体收率，%(重量)	77.7	69.3	65.5

3.6.2. 流化焦化

流化焦化是一种应用连续流化床的焦化方法，它和延迟焦化工艺的主要区别如下。

(1) 焦炭在流化床反应器内生成。

(2) 焦炭在反应器和燃烧器之间连续循环。

(3) 焦化反应所需热量靠部分焦炭在燃烧器内燃烧提供。

(4) 焦炭产率较低，约为原料残炭的1.15倍，而延迟焦化为1.5～2倍。

流化焦化工艺的简要流程如图22[10]所示。

渣油原料经预热至260～370℃后经喷嘴喷入反应器，反应器内是灼热的焦炭颗粒所形成的流化床，原料均匀分布于焦粒表面，同时受热进行焦化反应，反应温度约为510～560℃。反应生成的焦炭沉积在流化的焦粒上，油气则经旋风分离器除去焦粒后从顶部出去进入洗涤段，用重油洗去其所携带的焦粉，然后去分馏系统，带有焦粉的洗涤重油可作为循环油返回反应器。焦粒进入反应器下部的汽提段，用水蒸气汽提出其中的油气后进入燃烧器，由燃烧器底部送入空气使焦粒进行部分燃烧。从而使床层温度保持在590～650℃。高温的焦粒再循环回到反应器。焦炭产品则从燃烧器取出经急冷后送往贮仓。系统中的焦炭会逐渐长大，为了维持流化所需的适宜粒度，在反应器底部设有喷气磨细设施。

流化焦化典型的产品分布如下[11]。

原料性质 >565℃减压渣油，康氏残炭26.5%（重量）

产品收率，%（重量）

$<C_4$	13
C_5～182℃	10
182～524℃	44
焦炭产品	26
烧焦	7

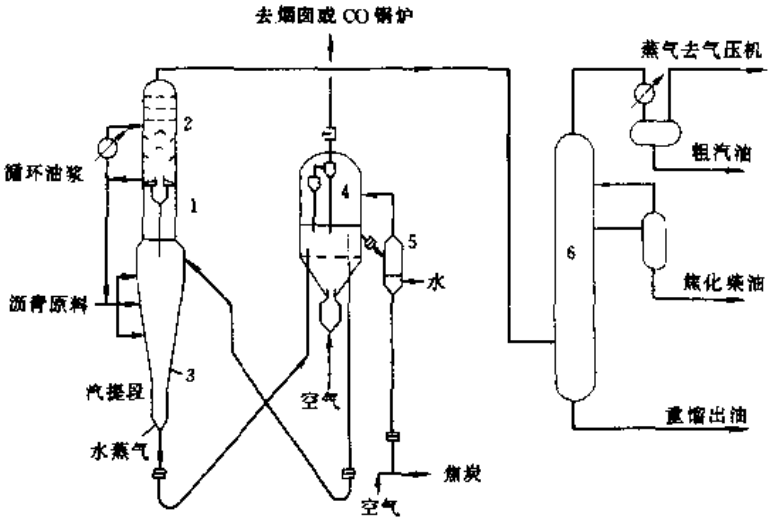


图 22　流化焦化的工艺流程

1—反应器；2—洗涤段；3—磨细段；4—燃烧器；5—急冷分尘器；6—分馏塔

3.6.3.　灵活焦化

灵活焦化是一种流化焦化与焦炭气化相结合的工艺。能使 98%左右的渣油原料转化为气体和液体产品。由焦炭气化所得的为低热值（889～1068kcal/m³）煤气（标准状态，1kcal＝4.1868kJ），除作加热炉和锅炉燃料外，很难利用，为了改进这种情况，又发展了两段气化灵活焦化工艺，即将焦炭气化部分分为两段：一段用空气气化生产低热值煤气，二段（约占总焦炭的 20%～25%）用水蒸气转化以生产富氢的合成气，这种合成气可用于制造甲醇，或经变换反应和脱 CO_2 后生产合成氨或氢气。

灵活焦化的工艺流程见图 23[12]。

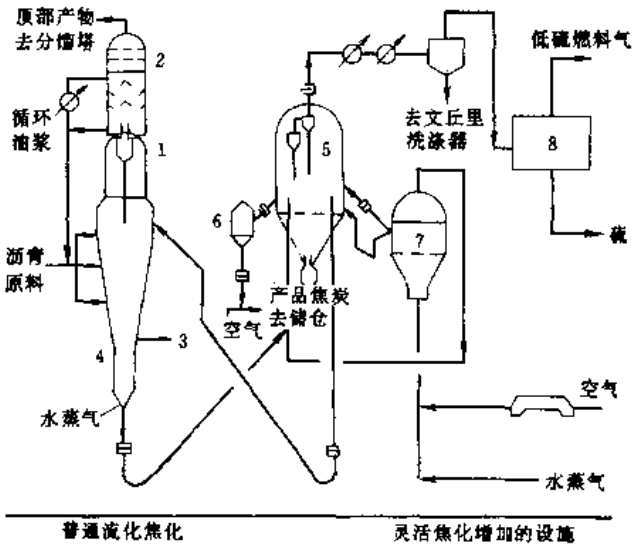


图 23　灵活焦化的工艺流程

1—反应器；2—洗涤段；3—磨细段；4—汽提段；5—加热器；6—急冷分尘器；7—气化器；8—硫回收

3.7.　减粘裂化

炼厂中的减压渣油通常作为燃料油销售。为使减压渣油符合燃料油规格，常常需要在减压渣油中掺入高价值的轻质油以降低其粘度和倾点。采用减粘裂化工艺使减压渣油经过轻度的热裂化，就可使渣油的粘度和倾点降低，从而少掺或不掺轻质油。

早期减粘裂化的工艺流程和热裂化相似，反应物料在反应器内由上向下流动，称作下流或减粘裂化，是一种主要在反应器内进行的混相反应。它的反应温度高、停留时间长，因而开工时间短。炉管式减粘裂化是下流式减粘裂化的改进，反应在加热炉的炉管内完成。反应温度高。但停留时间短，因此开工周期较下流式稍长。

70 年代开发成功的上流式减粘裂化，主要反应也是在反应器内进行，反应物料在反应器内由下向上移动，是一种低温长停留时间的液相反应，反应器内设有筛板，可减少返混，使反应均匀。由于反应温度低（430～450℃），反应器和炉管很少结焦，开工周期长，燃料消耗也较少，较炉管式减粘裂化可节约 20%～30%。

上流式减粘裂化的典型流程见图 24。

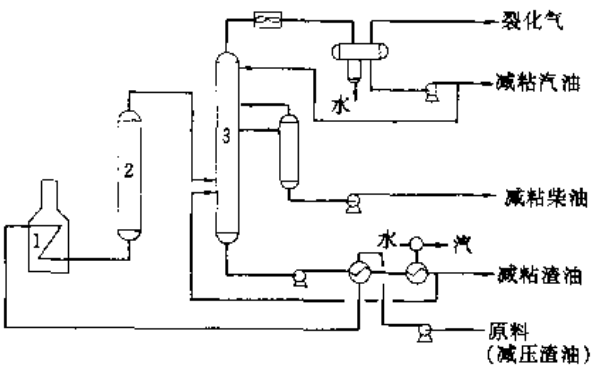


图 24　减粘裂化工艺原则流程图

1—加热炉；2—反应塔；3—分馏塔

减粘裂化的产品收率随原料性质及目的产品的要求不同而变化，举例如下[13]：

原料	中东原油减压渣油	8.2°API
	99℃(210°F)粘度	510mm²/s
产品，%(重量)	气体	2.2
	%油，干点166℃(330°F)	4.8
	轻柴油，干点349℃(660°F)	14.0
	>349℃(660°F)渣油	79.0
	>160℃(330°F)渣油99℃(210°F)粘度	70mm²/s

减粘裂化所产汽、柴油质量较差，一般需要经过加氢精制。

3.8. 催化重整

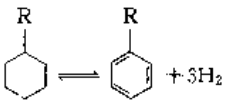
催化重整是为了将低辛烷值的石脑油改质为高辛烷值发动机燃料而开发的工艺过程。以后也被用来从石油中生产高纯度芳烃。所副产的氢气是加氢装置用氢的重要来源。因此它是炼油和石油化工的重要生产工艺之一。在一些主要炼油国家中，催化重整的生产能力约占原油处理量的10%～20%。

针对生产航空汽油基础油和甲苯的需要，1939年出现了最早的催化重整过程——临氢重整。该过程使用氧化钼系催化剂。由于存在催化剂寿命短，必须周期操作等缺点。常常不能顺利运转。但为以后的催化重整发展奠定了基础。1949年UOP公司的第一套铂重整装置投产，在提高产品质量、改善操作、提高经济性等方面取得了很大成功。促使催化重整得到迅速发展，其后，各个公司相继开发了各种催化重整工艺，其中最重要的有两种，即1967年谢夫隆公司开发的铼重整和1971年UOP公司开发的连续重整。

3.8.1. 基本反应[14]

在催化重整中，由双功能催化剂催化而引起的烃类反应，大致有下列几种形式：

(1) 六元环烷脱氢 见式(6)。



(6)

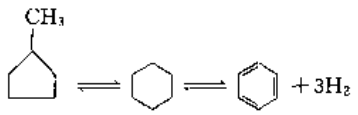
该反应是重整反应中速度最快的一个，是强吸热反应，一般在催化剂的金属中心上进行。

(2) 烷烃异构 见式(7)。

$$n\text{-}C_6 \rightleftharpoons i\text{-}C_6 \qquad (7)$$

这类反应的热效应很低，反应进行得也比较快。

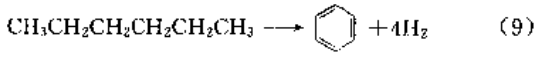
(3) 五元环烷烃的异构脱氢 见式(8)。



(8)

这类反应也是强吸热反应，反应进行速度较慢。需要在催化剂的金属中心与酸性中心上共同起作用。

(4) 烷烃脱氢环化 见式(9)。



(9)

这类反应的反应速度最慢，是强吸热反应，由于这种反应使低辛烷值的烷烃变为高辛烷值的芳烃，所以它是提高辛烷值最显著的反应。

(5) 加氢裂化 见式(10)。

$$n\text{-}C_7H_{16}+H_2 \longrightarrow C_3H_8+C_4H_{10} \qquad (10)$$

这类反应虽然能将辛烷值低的重质烷烃裂解为辛烷值较高的低分子烃类。同时使汽油中芳烃变浓，对改进汽油辛烷值有好处。但它要消耗氢气，使氢纯度下降，重整油收率变低，一般说来这是不希望有的反应。

(6) 脱甲基反应 也称氢解反应，见式(11)。

$$C_6H_{14}+H_2 \longrightarrow C_5H_{12}+CH_4 \qquad (11)$$

这类反应常在金属活性极强的催化剂表面发生，反应时放出大量热量，并消耗氢气，控制不当易使催化剂超温。

(7) 积炭反应 原料中部分烃类深度脱氢生成烯烃和二烯烃，再进一步聚合变成积炭前身物，吸附在催化剂上，最终转化成积炭，而使催化剂失活。

上述7种反应中，前4种属重整过程中有利的反应，后3种则为不利反应，必须设法抑制。

3.8.2. 催化剂

在重整的诸反应中，有的主要在金属中心进行，如脱氢和脱甲基，有的主要在酸性中心进行如烷烃异构化和加氢裂化，有的则需要在两类中心的相互配合作用下进行，如脱氢环化等。因此重整催化剂必须具有双功能，而且两种功能必须调配好才能使反应取得满意结果。重整催化剂的金属功能由分布在载体上的金属组元提供，而酸性功能则由含卤素的氧化铝载体提供。

自1949年UOP公司的铂重整问世以后，单铂催化剂曾独占重整领域近20年之久，1967年谢夫隆公司的铼重整开发成功后，才被双、多金属催化剂所取代。开发双、多金属催化剂的主要目的，是为了改善催化剂上催化活性中心的性质，使其更有利于提高催化剂的活性、选择性和稳定性。国内外已工业化的双、多金属催化剂有三大系列，即Pt-Re、Pt-Sn及Pt-Ir系列。

重整催化剂一般选用Al_2O_3为载体，过去曾用η-Al_2O_3，现在多采用γ-Al_2O_3，铂的含量一般为0.25%～0.6%(重量)，卤素常用Cl元素，含量一般为0.4%～1.0%(重量)[15]。

3.8.3. 原　料

直馏石脑油和二次加工石脑油均可用作重整原料，原料馏程可根据目的产品的要求进行选择，如生产苯，可取 70～85℃馏分；生产苯-甲苯，可取 70～105℃馏分；生产苯-甲苯-二甲苯，可取 70～160℃馏分；生产高辛烷值汽油则原料干点可更高一些，只要重整生成油的干点不超过汽油规格要求就行。

原料的烃组成对芳烃产率有重要影响，一般用芳烃收率指数（N＋2A）来表示重整原料油的优劣，N 为环烷烃含量，A 为芳烃含量，N＋2A 大，芳烃产率就高。

为了防止重整催化剂中毒，重整原料油中杂质含量一般要求小于下列数值：

杂质	硫	氮	氯	水	砷	铅、铜等
mg/kg	0.5	0.5	1	5	1μg/kg	20μg/kg

因此，对直馏石脑油重整原料，在进入重整反应系统前，一般都要经过预精制。

3.8.4. 催化重整工艺

催化重整工艺方法很多，按催化剂再生方法的不同，大致可分为 3 类。

（1）半再生式重整　典型工艺流程见图 25。

精制后的重整原料与循环氢混合，然后与反应产物换热，并经加热炉加热后进入反应器，反应器为固定床、绝热式，一般设置 3～4 个。物料经过反应后，温度降低。为了保持足够高的反应温度，每个反应器前都设有加热炉，从最后一个反应器出来的物料经换热、冷却后进入油气分离器。从油气分离器顶出来的气体大部分作为循环氢与原料混合，其余部分作为产氢送出。油气分离器底分出的液体，经稳定塔脱 C_4（或 C_5）后，即为重整产品。

催化剂的活性随着反应的进行而慢慢下降。要维持重整油的辛烷值或芳烃产率，就必须逐渐提高反应温度，到催化剂活性降到使用极限时就必须停工再生。

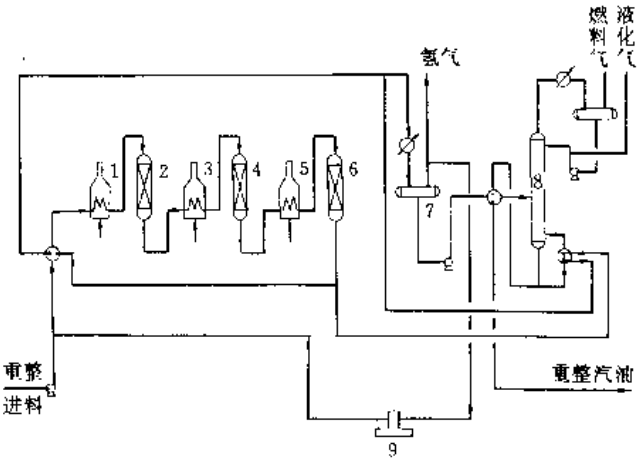


图 25　半再生式催化重整典型工艺流程示意
1,3,5—加热炉；2,4,6—重整反应器；
7—油气分离器；8—稳定塔；9—循环氢压缩机

多年来，半再生式重整有了很多改进，例如采用稳定性高的双、多金属催化剂；采用径向反应器，大型立式换热器等以降低系统压降；采用分段混氢（即将循环氢分成两部分，一部分直接与重整进料混合，另一部分从第二或第三反应器的出口加入）等。

属于此种类型的有 UOP 公司的铂重整，谢夫隆公司的铼重整，恩格哈德公司的麦格纳重整，空气产品和化学品公司的胡德利重整，法国石油研究院（IFP）的催化重整等。

（2）循环再生式重整　典型工艺流程见图 26[19]。

这种工艺的特点是较一般的半再生式流程多设一台反应器和必要的再生系统。将装有失活催化剂的反应器通过阀门操作与反应系统隔绝后进行再生操作，再生完毕后再与其他反应器切换进入反应系统。它比半再生式能更好地保持催化剂活性，可在失活速度快的苛刻条件下运转以提高汽油辛烷值或芳烃产率。缺点是设备多，操作复杂，如埃克森公司的强化重整，印地安那美孚油公司的超重整等。

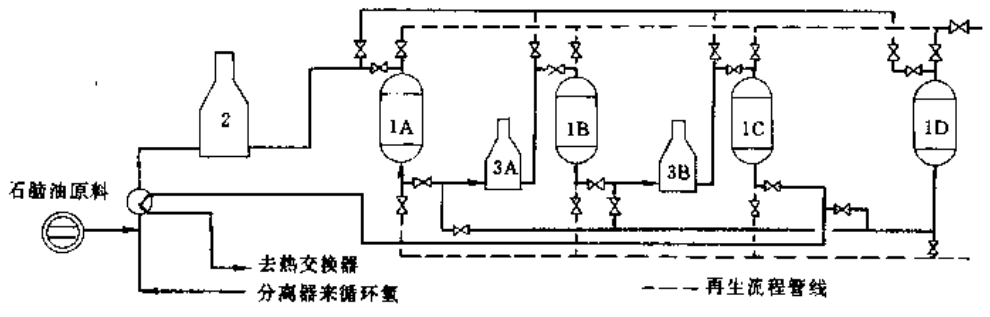


图 26　循环再生式催化重整典型工艺流程图
1A，1B，1C—反应器 A，B，C；1D—切换反应器；2—预热炉；3A，3B—加热炉

(3) 连续再生式重整 如积炭后的催化剂能连续再生,使催化剂经常保持开工初期的活性,则重整油的液体收率,芳烃产率和氢产率可达到最佳条件下的数值,而且长期稳定。为此美国 UOP 公司与法国 IFP 都开发了连续重整工艺。

UOP 公司连续重整催化剂再生流程见图 27。

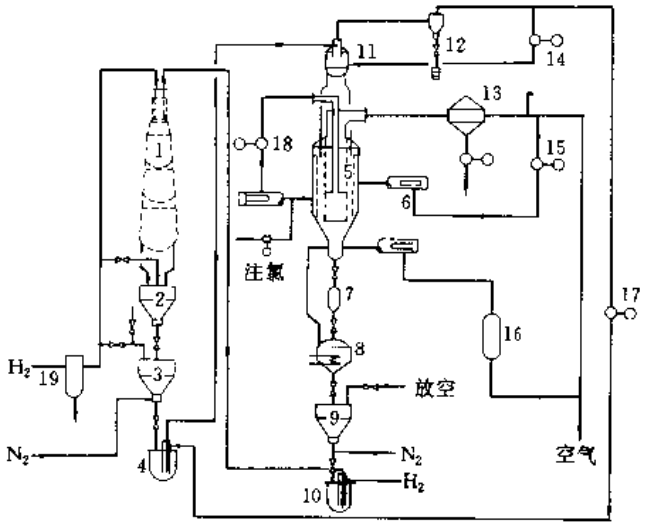


图 27 UOP 连续重整催化剂再生流程

1—反应器;2—催化剂收集料斗;3—1 号闭锁料斗;4—1 号提升器;5—再生器;6—电加热器;7—流量控制料斗;8—缓冲罐;9—2 号闭锁料斗;10—2 号提升器;11—分离料斗;12—过滤器;13—空气冷却器;14—除尘鼓风机;15—再生鼓风机;16—干燥器;17—提升器鼓风机;18—氯化鼓风机;19—分液器

重整反应器重叠布置,催化剂在反应器内靠重力移动。自最下一个反应器出来的催化剂提升至再生器内连续进行烧炭。氯化和干燥等步骤实现再生。再生后的催化剂用氢气提升到反应器顶部使其还原。还原后的催化剂又重新靠重力进入第一反应器,构成一个循环。

IFP 连续重整催化剂再生流程见图 28。

IFP 连续重整的基本原理与 UOP 公司连续重整相似,其特点是反应器并列布置、催化剂从一个反应器到下一个反应器都要经过提升。

与半再生式重整相比,连续重整的投资较高,但因其液体收率、芳烃产率、氢气产率提高所带来的经济效益,使所增加的投资在短期内即可回收,因此,连续重整工艺得到了很快发展。

3.8.5. 操作参数

催化重整的主要操作参数如下。

(1) 反应压力 低压有利于环烷脱氢和烷烃的脱氢

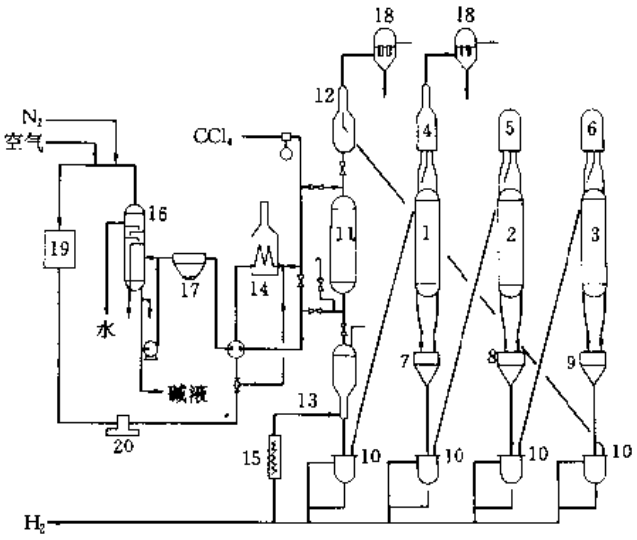


图 28 IFP 连续重整催化剂再生流程

1,2,3—第一、二、三反应器;4,5,6—上部料斗;7,8,9—下部料斗;10—提升器;11—再生器;12—上部缓冲料斗;13—下部缓冲料斗;14—加热炉;15—电加热器;16—碱洗罐;17—空冷器;18—过滤器;19—干燥器;20—压缩机

环化,并减少加氢裂化反应,因此随着反应压力降低,液体收率、芳烃产率和氢产率增加,但压力降低,催化剂上积炭加快,会使催化剂寿命缩短。自从高稳定性的双、多金属催化剂和连续重整出现后,反应压力有降低趋势。

(2) 反应温度 由于重整反应总的热效应是吸热反应,从热力学角度考虑,高温有利于提高芳烃产率和反应速率。但温度升高后,裂化反应和催化剂上积炭速率加快,有其不利的一面,所以反应温度的选择要全面考虑,一般控制在 480~520℃。

(3) 空速 空速的调节与催化剂的性能和所进行的反应的动力学特征有关。如环烷脱氢与烷烃异构化的反应速率较快,几乎不受空速影响,可在较大空速下操作。反之,对反应速率较慢的烷烃脱氢环化反应,就不能在大空速下操作,为了区别对待不同类型反应的特点,可以考虑改变各个反应器内的催化剂装入量,一般从第一反应器到最后一个反应器采用递增式装填。

(4) 氢油比 氢油比大,氢分压增加,有利于降低催化剂失活速率,延长催化剂寿命。降低氢油比,有利于环烷脱氢和烷烃脱氢环化反应的进行,并使能耗降低,因此一般是在可接受的最大催化剂失活速率下,将氢油比控制在较低范围内,常用的氢油比为 5~8(摩尔比)。

3.8.6. 产品收率及操作条件

典型的操作条件及产品收率见表 14。

表 14　催化重整操作条件及产品收率

项　　目	半再生重整	连续重整	
原料性质			
P/N/A，%（液体体积）	47.4/41.6/11.0	47.4/41.6/11.0	
初馏点/50%/干点，℃	73/128/184	73/128/184	
操作条件			
反应压力，MPa	2.11	0.88	0.35
加权平均反应温度，℃	513	532	531
液时空速，h^{-1}	1.1	1.1	1.1
氢/油（摩尔比）	6.0	1.6	1.6
催化剂	Pt-Re	Pt-Sr	Pt-Sn
C_5^+ 辛烷值 RON	102.0	104.0	104.0
产率			
C_5^+，%（重量）	80.7	86.6	88.9
H_2，m^3/m^3	256	401	458
芳烃产率，%（重量）			
苯	6.44	7.39	7.37
甲苯	21.21	22.73	23.56
二甲苯	20.11	21.51	21.76
C_9^- 芳烃	13.19	19.87	21.05
总芳烃	60.95	71.50	73.74

3.9.　加氢精制

加氢精制过程是指对<350℃的轻馏分以及常压馏分油和减压馏分油进行加氢脱硫、脱氮、烯烃饱和、芳烃饱和、脱除含氧化合物和有机金属化合物以改善油品的颜色、储存安定性、臭味、燃烧性能等过程的统称。

由于含硫原油加工数量的逐渐增加以及环境保护法规对油品质量和环境污染控制的要求不断提高，加氢精制过程得到很快发展。60 年代以前，它主要以精制石脑油、汽、煤、柴油为主；60 年代以后，重质油（包括轻、重馏分油）的加氢精制受到重视。加氢精制过程所加工的原料还包括减粘馏出油、催化裂化循环油以及焦化馏出油等由二次加工所得到的油品。

加氢精制过程越来越多地用于制备供下一步加工用的中间原料，例如：由高硫原油得到的馏分油经过加氢精制后作为催化裂化的原料，不仅可以大大减少由再生器烟气中向大气排放的 SO_2 量，而且还可以提高转化率、提高汽油收率、减少焦炭产率和催化剂的耗量。因为在加氢精制过程中，除脱硫外，碱性氮化物也被脱除，消除了引起裂化催化剂酸性中心中毒，使催化剂的选择性和转化率下降的因素；芳烃的被加氢饱和和残炭的被脱除，减少了生焦；金属的被脱除，消除了引起催化剂失活的一个主要原因。由馏分油脱硫延伸到渣油加氢脱硫、脱金属以制备催化裂化原料的技术的开发成功，为高硫原油全部转化成为洁净的轻质油品开辟了新的途径。

3.9.1.　主要反应

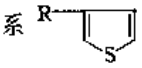
加氢精制的主要反应是脱硫、脱氮、脱氧、烯烃饱和、芳烃饱和以及脱金属，其典型反应如下。

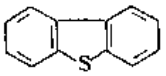
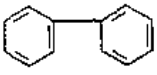
（1）加氢脱硫

a. 硫醇 $RSH+H_2 \longrightarrow RH+H_2S$

b. 硫醚 $R-S-R+2H_2 \longrightarrow 2RH+H_2S$

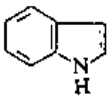
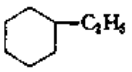
c. 二硫化物 $(RS)_2+3H_2 \longrightarrow 2RH+2H_2S$

d. 噻吩系  $+4H_2 \longrightarrow R-C_4H_9+H_2S$

e. 硫芴  $+2H_2 \longrightarrow$  $+H_2S$

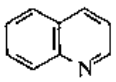
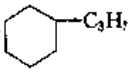
（2）加氢脱氮

a. 烷基胺 $R-CH_2-NH_2+H_2 \longrightarrow R-CH_3+NH_3$

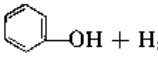
b. 吲哚  $+6H_2 \longrightarrow$  $+NH_3$

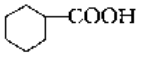
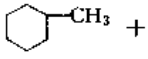
c. 吡咯  $+4H_2 \longrightarrow C_4H_{10}+NH_3$

d. 吡啶  $+5H_2 \longrightarrow C_5H_{12}+NH_3$

e. 喹啉  $+6H_2 \longrightarrow$  $+NH_3$

（3）加氢脱氧

a. 酚类  $+H_2O$

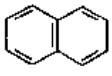
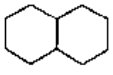
b. 环烷酸  $+3H_2 \longrightarrow$  $+2H_2O$

（4）烯烃加氢饱和

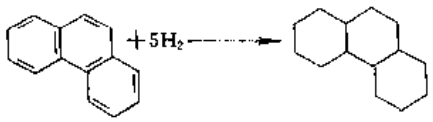
a. 单烯烃 $R-CH=CH_2+H_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_3$

b. 双烯烃 $R-CH=CH-CH=CH_2+2H_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

（5）芳烃加氢饱和

a. 萘  $+4H_2 \longrightarrow$ 

b. 菲（蒽）



(6) 加氢脱金属

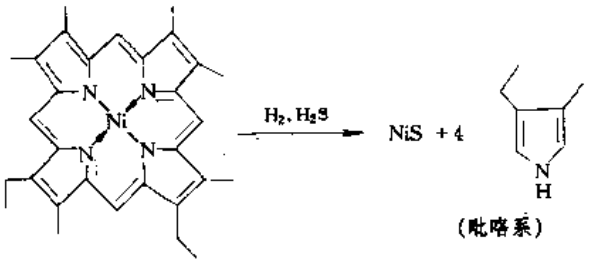
a. 沥青胶束的金属桥的断裂

$$R—M—R' \xrightarrow{H_2,\ H_2S} MS_2 + RH + R'H$$

式中 R，R′——芳烃；

M——金属钒。

b. 卟啉金属镍的氢解



（吡咯系）

在上述反应中：C—N、C—O 键的断开比 C—S 键的断开困难的多，所以脱氮和脱氧的深度比脱硫低。烯烃饱和比较容易进行，并且大量放热。直链单烯烃很容易饱和，而有支链的环状二烯烃就比较困难。氮、氧和烯烃的含量在直馏石脑油中含量不多，但在裂化等二次加工油或从煤和页岩油来的油中，其含量可能非常高，因此，其操作条件也苛刻得多。芳香烃只有在苛刻的条件下才能被加氢饱和。不同来源石脑油加氢精制的操作条件范围见表 15[17]。表中假定 3 类不同原料的加氢精制产品都是作为进重整装置的原料，其 S<1mg/kg、N<0.5mg/kg、烯烃<0.5mg/kg。

由表中可见，由于原料的来源不同，其杂质含量有很大的差别。当要求达到同一精制深度时，反映在操作条件（空速、总压、氢分压、温度、气油比）的选择以及催化剂的开工周期上有显著的不同，其中Ⅰ类原料的操作条件比较缓和、Ⅱ类居中、Ⅲ类最苛刻；催化剂的开工周期Ⅰ类原料最长、Ⅱ类居中、Ⅲ类最短。

3.9.2. 催化剂

加氢精制催化剂的主要金属组分为 Co-Mo、Ni-Mo、Ni-Co-Mo 和 Ni-W 等，所用载体为 Al_2O_3 或 Al_2O_3-SiO_2（有的含少量沸石）。Co-Mo 催化剂广泛用于石脑油加氢精制，其脱硫活性稍高于 Ni-Mo 催化剂。Ni-Mo 和 Ni-Co-Mo 催化剂有较强的脱氮和芳烃饱和能力，较多地用于二次加工汽、煤、柴油的脱硫、脱氮和改质。Ni-W 催化剂的脱硫、脱氮以及芳烃饱和活性更强，裂解性能也较高，用于深度脱氮和煤油的芳烃饱和等方面。

馏分油加氢精制所用催化剂的类型见表 16。

表 15　不同来源石脑油加氢精制的操作条件范围

类　型	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
原料来源	直馏石脑油	裂化石脑油或直馏和裂化的混合石脑油	合成石脑油①或直馏和合成油的混合石脑油
苛刻度	缓和	中等	苛刻
原料中含硫，mg/kg	100～700	100～3000	500～8000
原料中含氮，mg/kg	<2	2～30	500～5000
原料中含氧，mg/kg	<10	10～100	100～5000
原料中含烯烃%(体积)	<1.0	5～40	<1②～45③
操作条件			
空速，h^{-1}	7.0～15.0	3.0～6.0	0.8～2.0
总压(表)MPa	1.38～2.76	2.76～4.82	5.51～10.34
氢分压(表)MPa	0.41～1.03	1.03～2.76	3.45～6.89
循环氢纯度，%	70～90	70～90	70～90
气/油比，m^3/m^3	35.6～71.2	71.2～178.1	178.1～1068.6
平均温度，℃	232～316	288～360	343～388
开工周期，月	6～24	6～18	3～12

① 煤或页岩油的石脑油。

② 从煤来的石脑油。

③ 从页岩油来的石脑油。

表 16　馏分油加氢精制所用催化剂的类型

工　艺　过　程	催化剂类型
石脑油加氢精制	Co-Mo
煤油加氢精制	Co-Mo
粗柴油加氢脱硫	Co-Mo
减压馏分油加氢脱硫	Co-Mo
石脑油加氢脱硫、脱氮	Ni-Mo
粗柴油加氢脱硫、脱氮	Ni-Mo
煤油的烟点改进	
中等	Ni-W
高	Ni W
二次加工装置(焦化、减粘、催化裂化)石脑油和粗柴油的加氢脱硫	Ni-Mo Ni-W

3.9.3. 主要操作参数

加氢精制反应条件的选择取决于原料的性质和对产品质量的要求。催化剂的性能对反应条件也有很大影响。现分述如下。

(1) 温度　硫、氮化合物的氢解属于不可逆反应，不受热力学平衡的限制，反应速度随温度增加而增加。但对于硫、氮的杂环化合物以及芳烃的加氢饱和则属于可逆反应，反应受平衡的控制。因此，对于这类反应有一极限温度。一般来说，温度低于 288℃时反应速度太慢，但温度过高超过 415℃时会引起裂化反应和催化剂上结焦显著增加，所以加氢精制的温度宜在 280～410℃的范围内。

温度对脱硫、脱氮及芳烃饱和率的影响见图 29。

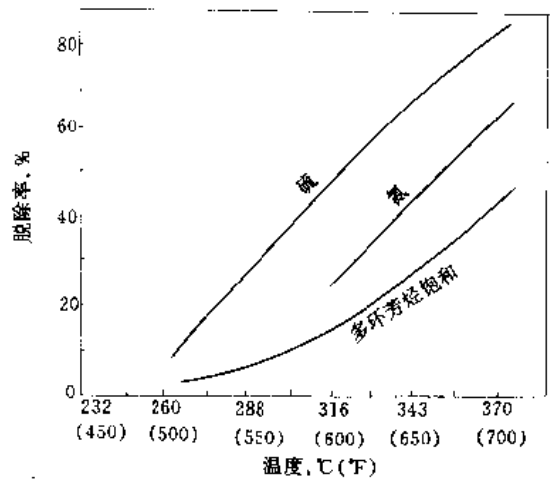


图 29　温度对脱硫、脱氮及芳烃饱和率的影响

(2) 压力　一般来说，对某一给定的原料，提高总压，增加了反应器的停留时间和氢分压，有利于提高脱硫、脱氮、烯烃饱和脱氧等的反应速度。但对于重质油而言，压力增加，一方面有利于提高反应速度，另一方面又将增加混合组分中液相的比例，相应增加催化剂表面液膜对反应物的扩散阻力，因而降低了反应速度。其最终影响要根据表面反应与扩散的相对速度而定。

提高压力，还能有效地抑制催化剂表面积炭前身物的形成，有利于延长催化剂的使用寿命。

所以，压力的选择，既要考虑保证产品质量所需的反应速度，更要考虑催化剂的合理使用寿命。压力对脱硫、脱氮以及芳烃饱和率的影响见图 30。

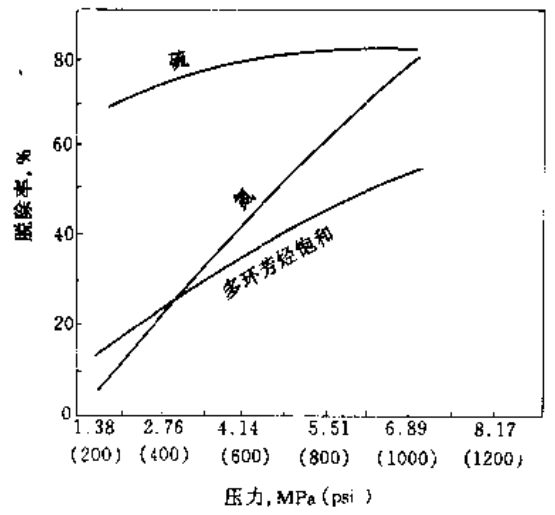


图 30　压力（表）对脱硫、脱氮及芳烃饱和率的影响

氢分压的高低与循环气中的氢浓度密切相关，而循环气中的氢浓度又与新氢的纯度、氢耗量以及泄放气的泄放率有关。设计时应对泄放气中损失的氢的费用和提高总压所增加的费用之间进行权衡。大多数装置都按不排泄放气操作。

(3) 空速　空速是控制加氢精制深度的一个重要参数，它取决于原料的性质和对精制深度的要求。空速低，反应物和催化剂的接触时间长，精制深度增加。但反应器的容积和催化剂的用量增大。在一定的精制深度下，提高空速，必须相应提高反应温度或氢分压，但提高反应温度又会影响催化剂的使用寿命。

不同原料加氢脱硫、脱氮及烯烃饱和时的比反应速度见表 17。

表 17　不同原料加氢脱硫、脱氮及烯烃饱和时的比反应速度

原　料	石脑油	中间馏分油	重质馏分油
硫化物	100	70	25
烯　烃	80	60	未知
氮化物	20	1	

由表 17 可见，由于不同原料中硫、氮、烯烃的结构不同，它们之间的比反应速度差别很大。以中间馏分油中的氮化物的比反应速度为基准，石脑油中的氮化物为它的 20 倍、硫化物为它的 100 倍，中间馏分油和重质馏分油中硫化物的比反应速度分别为它的 70 倍和 25 倍。

以制备重整原料的预加氢为例：对含氮较高的热裂化汽油采用空速为 3；对高硫直馏和裂化汽油的混合油空速可取为 5；对中等含硫量和低含氮量的石脑油，空速可取 8；而对裂化汽油的脱硫，当其烯烃含量很少时，空速可高达 15～20。

对重质馏分油的加氢精制，即使提高压力，空速也只能在 1.0 左右。

(4) 气油比　气油比是根据原料加氢时的氢耗及其结焦倾向来选择的，主要考虑 3 个因素：氢分压、反应物反应时的相条件以及反应器截面上的温升。

提高气油比，可以增加氢分压，提高反应速度。但是，超过一定值后，反应物在反应器内的停留时间减少，反应速度可能反而降低。提高气油比可以降低催化剂表面油膜的厚度、增加原料油的气化率。一般来说，气相反应比液相反应快，从而使转化率得以提高。当原料改变，氢耗增大时，放出的热量也随之增加，提高气油比就可以使催化剂床层的温升降低，减少催化剂的表面积炭速度。但是气油比的提高会增加循环氢压缩机的能耗。

3.9.4.　工艺流程

加氢精制工艺的工业应用主要有：重整原料的预加氢脱硫和脱氮；中间馏分油（喷气燃料、柴油、炉用油等）的脱硫；芳烃饱和和原料的预处理脱硫；催化裂化原料的预处理等。

各种加氢精制的工艺流程大同小异，其示意流程图见图 31。

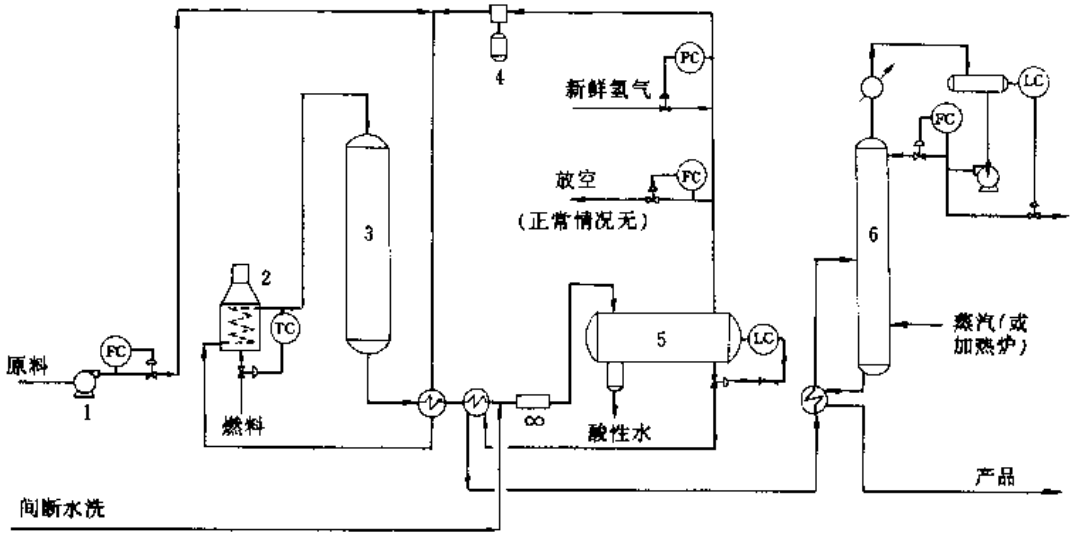


图31 加氢精制工艺流程示意图

1—原料泵；2—加热炉；3—反应器；4—循环氢压缩机；5—分离器；6—汽提塔

原料和氢气混合后经换热和加热炉加热到反应温度，然后进入反应器，在反应器内完成脱硫、脱氮等反应。反应产物自反应器出来后进入分离器。分出的循环气经压缩后返回反应器循环使用，需要时补入部分新氢。分离后的液体产物经产品分离塔分出合格的产品。

(1) 重整原料的预加氢 重整原料需经过脱硫、脱氮和脱氧等以保护重整的催化剂。重整多金属催化剂的开发要求重整原料中的硫、氮含量都小于1mg/kg。

直馏石脑油中杂质含量较少，操作压力较低，根据具体情况有时可以采用最简单的一次通过式流程，即含氢气体从分离器分出后不循环而直接排入燃料气系统或其他加氢精制装置，省去了循环氢压缩机。但由二次加工装置来的裂化石脑油，由于杂质含量高，往往还需要饱和烯烃，反应时放热量大，为防止温升过高，必需从分离器把含氢气体循环返回反应器。

直馏石脑油和裂化石脑油加氢精制的典型操作条件和操作结果分别见表18和表19[18]。

(2) 煤油和柴油的加氢精制 煤油(或喷气燃料)和柴油加氢精制的主要目的是脱硫、改善颜色和安定性。为了最大程度地改善油品的颜色和安定性，需要保持低的温升，所以所有这些装置都有气体循环系统。

有些煤油的烟点和柴油的十六烷值很低，在缓和的加氢条件下改善甚微，往往需要提高压力至6.86MPa以上，才能使油中的芳烃饱和，显著改善油品的烟点和十六烷值。由于芳烃饱和时氢耗和放出的热量增加，因此，这类装置往往把催化剂分成多个床层，并且打入急冷氢使催化剂的床层温升均匀。

表18 直馏石脑油加氢精制的典型操作条件和结果

项 目	数 值	
反应条件		
压力，MPa	1.96～3.43	
温度，℃		
入口	302～407	
出口	307～413	
空速，h^{-1}	3～6	
总气油比，m^3/t	60～200	
氢耗，m^3/t	2.5～7.5	
精制油收率，%（体积）	99.8	
原料及产品性质	原料油	产品
密度（20℃），g/cm^3	0.735	0.735
馏程	87～165	87～168
硫，%（重量）	0.035	0.0001（最大）

表19 裂化石脑油加氢精制的典型操作条件和结果

项 目	数 值
反应条件	
压力，MPa	3.43～3.92
温度，℃	
入口	302～377
出口	338～413
空速，h^{-1}	2～5
总气油比，m^3/t	240～470
氢耗，m^3/t	19～21
精制油收率，%（体积）	99.9

续表

项　目	数　值			
原料及产品性质	原料油			产品
	直馏油	焦化汽油	调和油	
密度(20℃),g/cm³	0.765	0.780	0.767	0.765
馏程,℃	93～204	104～193	93～204	
硫,mg/kg	800	5000	1400	1(最大)
氮,mg/kg	1	250	35	1(最大)
溴价,g Br_2/100g	0	70	10	<1
PONA 值,%(体积)				
P	42	32	41	45
O	0	40	6	无
N	44	18	40	44
A	14	10	13	11

煤、柴油加氢精制的典型操作条件和结果见表 20[18]。

表 20　煤、柴油加氢精制的典型操作条件和结果

项　目	数　值			
反应条件	煤　油		柴　油	
压力,MPa	2.75～3.43		2.94～3.92	
温度,℃				
入口	302～385		330～396	
出口	316～399		357～413	
空速,h^{-1}	4～6		2.5～4.5	
总气油比,m^3/t	155～265		210～320	
氢耗,m^3/t	6～11		20～40	
精制油收率,%(体积)	98.8		98.3	
原料及产品性质	原料油	产品	原料油	产品
密度(20℃),g/cm³	0.821	0.820	0.856	0.837
馏程,℃	196～273	196～268	233～360	232～363
硫,%(重量)	0.2	0.04	1.85	0.15
氮,cm^3/m^3	3	1	400	
烟点,mm	19	20		
组成,%(体积)①				
芳烃	20	18		
烯烃	1	0		
饱和烃	79	82		
颜色(赛氏)		+29		
颜色安定性(100℃,16h)		+26		

① 荧光指示剂吸附法(F.S.A)。

(3) 炉用油的加氢精制　这一工艺过程要求炉用油产品的含硫低、储存安定性好并有好的燃烧性能。由直馏油生产炉用油时的操作条件和柴油加氢精制类似。以催化裂化重汽油和轻循环油的调合油为原料生产炉用油时的加氢精制典型操作条件和结果见表 21[18]。

表 21　炉用油加氢精制的典型操作条件和结果

项　目	数　值			
反应条件				
压力,MPa	3.92～5.39			
温度,℃				
入口	307～338			
出口	363～427			
空速,h^{-1}	2～3			
总气油比,m^3/t	300～500			
氢耗,m^3/t	60～100			
液体收率,%(体积)				
对原料				
C_5～154℃	4.3			
154～210℃	38.4			
>210℃	58.9			
原料及产品性质	原料油			产品
	重催化裂化汽油 45%(体积)	轻催化循环油 55%(体积)	调合油	
密度(20℃),g/cm³	0.859	0.921	0.893	0.890
馏程,℃	154～239	222～328	164～325	
硫,%(重量)	0.7	1.75	1.30	0.044(最大)
氮,%(重量)	0.05	0.02	0.033	
溴价,g Br_2/100g	29.8	21.3	25.0	

(4) 芳烃饱和原料的预处理　为了改进喷气燃料的烟点、柴油的十六烷值以及控制溶剂中的芳烃含量,往往需要把芳烃饱和。根据原料性质,芳烃饱和可以采用非贵金属催化剂的高压加氢精制方法,或采用加氢精制和用贵金属催化剂低压芳烃饱和相结合的方法。以贵金属催化剂饱和中间馏分油中的芳烃时,可以在较低的压力下(4.0MPa 左右)进行,但是对原料中的硫含量有很严格的要求,一般要求小于 1mg/kg,为此要在芳烃饱和装置前进行预加氢精制。

以催化裂化轻循环油为例,两种方法的精制效果如表 22[19]。

表 22　不同加氢精制方法效果比较

项　目	原　料	高压加氢精制	加氢精制和芳烃饱和
硫,%(重量)	1.4	<5mg/kg	0
芳烃,%(体积)	70	28	4
十六烷值	21	39	44

由上表可见,采用加氢精制和芳烃饱和的方法可以把原料中的芳烃降至 5%以下,十六烷值可以提高 23 个单位,所产油品完全符合美国对柴油新规格的要求。

轻炉用油加氢精制和芳烃饱和的典型操作结果见表23[18]。

表23 轻炉用油加氢精制和芳烃饱和的典型操作条件和结果

项目	原料	加氢精制产品	芳烃饱和产品
密度,g/cm³	0.7954	0.7945	0.7883
馏程,℃	154～234	154～236	153～236
硫,mg/kg	104	0.4	<0.4
氮,mg/kg	1	<1	<1
烃类型,%(体积)			
饱和烃	89.0	90	99
芳烃	11.0	10	1
烃的类型,%(重量)			
烷烃	56.1	56.6	56.1
单环环烷烃	20.4	20.2	29.9
双环环烷烃	12.8	12.5	13.0
单环芳烃	10.5	10.5	1.0
双环芳烃	0.2	0.2	0.0
烟点,mm	28.8	29.0	41.5

由上表可见，烟点由28.8提高到41.5。

(5) 催化裂化减压馏分油原料预处理 减压馏分油经过加氢预处理后，改善了原料的裂化性能，提高了转化率，减少了原料的生焦倾向和向大气和污水中排放所造成的环境污染。加氢预处理是在较高的压力下进行的，目的是为了提高脱氮率和增加芳烃的饱和能力。减压馏分油加氢精制的典型操作条件和结果见表24。

表24 减压馏分油加氢精制的典型操作条件和结果

项目	数值	
反应条件		
压力，MPa	6.86～12.25	
温度,℃		
入口	343	
出口	413	
空速，h^{-1}	1～2	
总气油比，m^3/t	400～1025	
原料及产品性质	原料油	产品(98%脱硫)
密度（20℃），g/cm^3	0.921	0.893
馏程,℃	194～518	187～493
硫,%（重量）	1.3	0.032
氮,%（重量）	0.34	0.135
炭,%（重量）	86.34	87.23
氢,%（重量）	11.78	12.46
烃的类型,%（重量）		
饱和烃和单环芳烃	71.4	84.0
多环芳烃	28.6	16.0

由表24可见：经过加氢精制，原料中的氮减少了60%、氢含量增加了、多环芳烃减少了44%。

原料加氢精制前后的催化裂化收率比较见表25。

表25 加氢精制前后催化裂化收率的比较

项目	加氢前	加氢后(98%脱硫)
转化率,%(体积)	59.5	73.6
收率		
气体,%(重量)		
$\leqslant C_3$	5.0	5.5
C'_{4s}	5.4	7.7
液体,%(体积)		
C_5～193℃(90%)	47.6	62.1
循环油	40.5	26.4
生焦,%(重量)	4.7	2.4

3.10. 临氢降凝

临氢降凝又称催化脱蜡，是美国Mobil公司于1974年首次在Frontignan炼厂实现工业化的炼油新工艺，用于降低煤油和粗柴油馏分的倾点或凝点，也可用于生产低凝固点的润滑油。与常规的分子筛脱正构烷烃工艺比较，临氢降凝能得到倾点更低的产品，见表26。

表26 临氢降凝与分子筛吸附分离工艺的比较

(原料：利比亚原油340～450℃粗柴油)

项目	正构烷烃含量 %	倾点 ℃
原料油	25	+38
分子筛吸附分离产品	0	+4
临氢降凝产品	3.6	−21

由表26可见，经分子筛脱正构烷烃后，油品的倾点仅能降至+4℃，而临氢降凝工艺则可把倾点降至−21℃。因为在临氢降凝过程中，除正构烷烃以外，稍带侧链的长链烷烃以及长链的环烷烃也能部分地被脱除，因此使倾点降低较多[20]。

为了改善油品的低温流动性能，也可以用加入降凝剂的办法。但添加降凝剂一般只能降低倾点，不能同时降低浊点，而临氢降凝工艺则可同时改善油品的倾点、浊点和冷滤点。

3.10.1. 催化剂及反应机理

临氢降凝工艺所用催化剂是一种具有独特孔道结构的ZSM-5型沸石催化剂，晶体的孔窗呈椭圆形，孔径约为0.5～0.6nm，介于大孔的丝光沸石、Y型沸石和小孔的A型沸石和毛沸石之间。因此，分子临界直径小于

0.5nm 的正构烷烃以及带一个甲基的烷烃可以进入孔道内进行选择性裂化，转化为汽油和少量 C_3、C_4 轻烃，而一些大分子的烃类如芳烃、环烷烃和高度支链的烷烃则不能进入孔道，从而使原料油的低温流动性能（倾点、浊点和冷滤点）得到明显改善。

烃类在 ZSM-5 型沸石催化剂晶体内的扩散速度顺序如下：

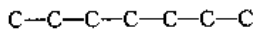
正构烷烃
一个甲基的烷烃 ＞单环烃类≫二甲基烷烃

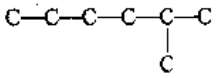
即正构烷烃和带一个甲基的烷烃的扩散速度最快，单环烃类次之，二甲基替代的烷烃最慢。

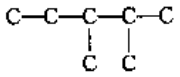
不同分子大小和形状的烷烃分子在催化剂内的相对选择裂解速率如下[20]：

相对裂化速率
（315℃，2.75MPa 氢压）

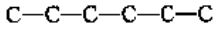
庚烷类

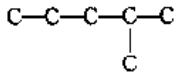
　1.00

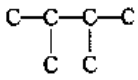
　0.52

　0.09

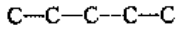
己烷类

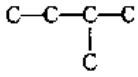
　0.71

　0.38

　0.09

戊烷类

　0.09

　<0.04

由此可见。

（1）正构烷烃的反应速度最快，而且随分子量的增加而增加。异构烷烃中带甲基越多，反应速度越慢。在正构烷烃和带短支链的异构烷烃之间存在着竞争反应。

（2）由扩散顺序可知，转化速率主要是由分子的截面决定的。因为倾点主要决定于正构烷烃和稍带支链的烷烃，而 ZSM-5 型沸石恰好具有这种择形裂化性质，因此可以使倾点降低而不会影响其他烃类分子。

图 32 以中东阿拉伯轻质原油的重馏分油（340～405℃馏分）为例，具体说明临氢降凝后的分子组成变化。

单位：%（重量）

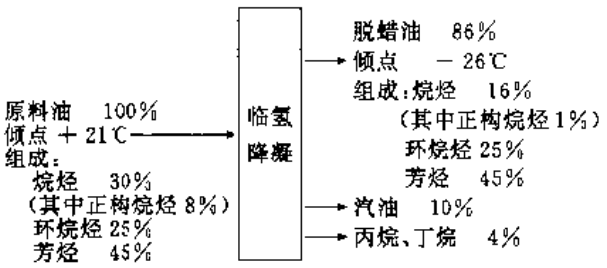


图 32　临氢降凝后原料和产品的组成变化

由图 32 可见：经临氢降凝后，烷烃含量由 30%降至 16%，减少了 46%；正构烷烃的裂解率为 87.5%，而异构烷烃的裂解率为 31.8%。

3.10.2.　工艺流程及操作参数

（1）工艺流程　临氢降凝是一种在中等温度和压力条件下的固定床催化反应过程，其工艺流程和加氢精制基本相同，见图 33。

临氢降凝过程的典型操作条件见表 27。

表 27　临氢降凝的典型操作条件

项　目	数　值
反应压力（表），MPa	2.75～5.51
反应温度，℃	260～426
氢/油比，m^3/m^3	267～445
两次氧再生之间的操作周期，月	≥6

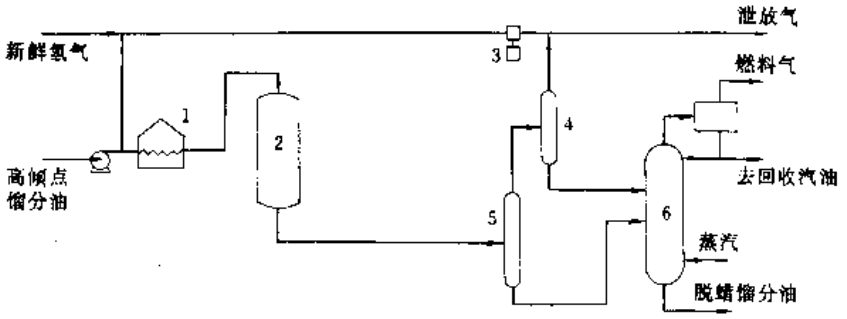


图 33　临氢降凝工艺流程示意图

1—加热炉；2—反应器；3—循环氢压缩机；4—低温闪蒸塔；5—高温闪蒸塔；6—产品汽提塔

(2) 操作参数 温度和空速是影响临氢降凝催化剂寿命和产品收率的最关键的参数，反应压力和氢/油比在一定范围内变化，对降凝过程影响不大。

a. 温度 反应温度可用来控制产品的倾点。开工初期温度的确定与原料的性质和倾点的降低程度有关，一般为 282～304℃。随着运转时间的增加，催化剂会老化，因而需要升温来保持所要求的倾点。老化速率也与原料的性质和倾点的降低程度有关。一般温度每提升 2.8℃可使倾点降低 5.5℃。操作末期温度不大于 427℃。超过 427℃时会导致催化剂过量积炭而失效。开工初期为微放热反应，随着催化剂的老化逐渐变为微吸热反应。

b. 空速 为了保持产品的倾点不变应在恒定的空速下操作。空速提高一倍，催化剂的老化速度也增加一倍或一倍以上，产品倾点约会上升 10～20℃。这时，为了保证产品的倾点合格，约需把温度提高 14℃左右。

空速过高，大于 1.1，会使操作周期缩短；空速过低，小于 0.5，则会导致过度裂化，使液体产品收率下降。

c. 压力 总压或氢分压少量变化时，对反应的影响不大，但压力降低太大时，老化速率会增加。维持最佳运转性能所需的冷氢分压（绝压）一般不小于 3.8MPa。

d. 氢纯度 只要氢含量不低于 80%（体积），氢分压不低于 3.8MPa，循环氢纯度不是一个关键因素。由于工艺过程中耗氢很少，并且轻烃（C_1、C_2）产量很少，所以循环氢的纯度一般是比较高的。氮化物对催化剂的老化有不利影响，当循环氢中有 NH_3 积累时，就会加速催化剂的老化。

e. 原料性质 原料性质是使催化剂老化的最主要因素。原料的沸程、干点、原料中的正构烷烃含量、氮化物尤其是碱氮的含量及其分子大小等都对催化剂的老化速度有较大影响。

原料的沸程范围与其倾点有关。为要得到同样倾点的产品，如原料的倾点高，就要提高操作的苛刻度，将使催化剂的老化速度加快。原料的干点高，聚积在催化剂上的杂质含量就高，也使催化剂的老化加快。临氢降凝原料的干点限制不高于 524℃。原料中正构烷烃含量高，需要裂化的烷烃负荷增加，使催化剂的老化加快。原料中的氮化物在催化剂上积聚会使催化剂高度老化，尤其是原料中的碱氮含量会使催化剂的老化更快，例如：吡啶、2-羟基喹啉等由于分子小，可以钻入孔道内，使催化剂中毒失去活性，而像咔唑等大分子氮化物，虽不能进入催化剂的孔道内，但会被吸附在催化剂上堵塞孔道。因此，对于含有大量氮化物的原料，可能需要在临氢降凝之前先经过加氢精制。

原料的来源和倾点不同时，其产品的收率和倾点的关系见图 34[21]。

由图可见，与科威特常压重馏分油相比，利比亚常压重馏分油原料的含蜡量多、倾点高，因此，当要求产品的倾点降至同一水平时，利比亚原料的汽油收率高而柴油收率低，说明加工利比亚原料时的操作苛刻度高。

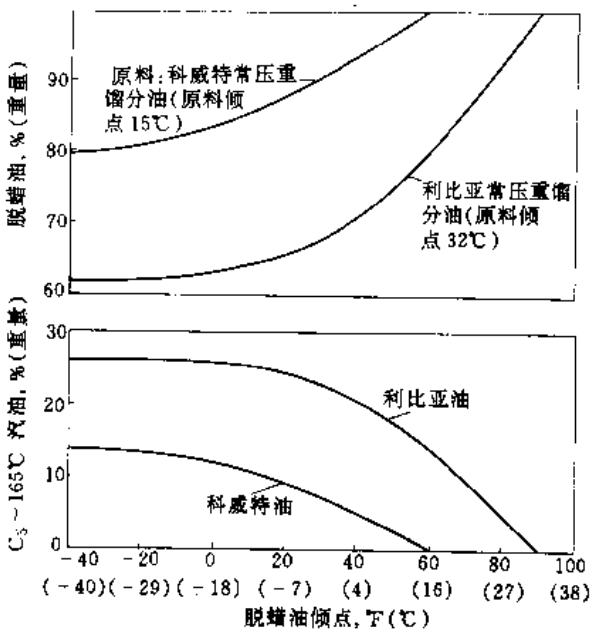


图 34 不同原料的产品收率和倾点降低的关系

3.10.3. 用临氢降凝增产柴油

由于临氢降凝过程可以选择性地把正构烷烃和带短支链的烷烃裂解，显著改善燃料的低温流动性能（例如：浊点、倾点、冷滤点等），因此，有可能用延伸柴油终馏点的办法，而不放松对低温流动性能的要求来增产柴油。

对柴油 90%馏出点的温度限制，各国都有不同的规定。中国规定 90%馏出点不大于 350℃；美国规定不大于 338℃；而欧洲共同市场则规定 85%馏出点的温度为 350℃，约相当于 90%馏出温度 360℃。由于欧洲市场已经成功地大量使用终馏点较高的柴油，因此，修改柴油的规格，拓宽柴油的沸程范围是完全可能的。

用临氢降凝方法把直馏重柴油脱蜡后再与直馏轻柴油调合以增产柴油的效果示例如表 28。

由表 28 可见：柴油的干点由 343℃提高到 399℃，增加了 56℃，而调和后产品的倾点、浊点以及柴油指数和直馏轻柴一样。柴油收率可由 27.5%提高到 33.8%，增加了 6.3%。

用临氢降凝和催化裂化组合以生产柴油的示意流程见图 35，其效果示例见表 29。

由表 29 可见，无临氢降凝时，360℃的馏出量为 98%；A、B 两种脱蜡油 360℃时的馏出量只有 90%，比前者重，而后者的浊点和倾点却比前者低 3～9℃左右。增设临氢降凝后，柴油的产量增加了 35%～37%，全厂

的柴/汽比由 0.76 上升至 1.4。

表 28　临氢降凝增产柴油[22]

项　目	直馏轻柴	直馏重柴	临氢降凝后的直馏重柴	混对后的柴油再经加氢脱硫后的产品
实沸点馏程，℃	193～343	343～399	343～399	193～399
对原油产率，%(体积)	27.5	7.5	6.3	33.8
性质				
密度(20℃)，g/cm³	0.8245	0.8842	0.8978	0.8334
倾点，℃	−23	16	−23	−23
浊点，℃	−17.8	18.9	−5.56	−17.8
硫，%(重量)	0.91	2.3	2.5	0.5
柴油指数	60	46	38	58
ASTM 馏程，℃				
10%	221	348	345	223
50%	260	363	361	308
90%	303	389	388	359

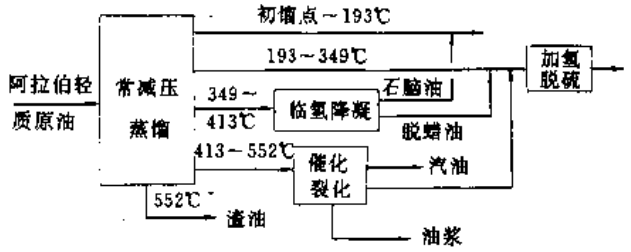


图 35　临氢降凝和催化裂化组合生产柴油流程示意图

表 29　临氢降凝和催化裂化组合前后生产柴油的比较[23]

项　目	无临氢降凝	催化裂化＋临氢降凝	
原料馏程，℃			
催化裂化	349～552	413～552	413～552
临氢降凝		349～413	332～413
		A	B
汽/柴比	1.3	0.7	0.7
炼油厂进料，kbbl/d①			
原油	150	150	150
异丁烷	5.2	0	0
产品②，kbbl/d			
车用汽油	65.9	45.8	46.6
航煤	7.2	7.2	7.2
柴油	43.4	59.5	58.4
柴油性质			
十六烷值	49	48	48
浊点，℃	−9	−12	−18
倾点，℃	−15	−17.8	−23
338℃时馏出，%	96	82	82
360℃时馏出，%	98	90	90
柴油组成，%（体积）			
直馏轻柴油	81	59	52
催化裂化轻循环油	19	23	23
临氢降凝脱蜡油		18	25

① 1kbbl/d＝158.987m³/d。

② 其他产品，包括液化石油气和重燃料油的量基本不变。

3.11.　催化氧化脱硫醇

脱硫醇的方法很多，早在 30～40 年代就已有博士法、次氯酸盐法、铜盐法等氧化方法，其后又有 Unisol Process，Dualayer Process 和 Air Solutizer Process 等抽出法脱硫醇。但发展最快的还是美国环球油品公司的 Merox Process。此法的特点是操作简单、投资费用低、耗费的化学试剂和设备费比旧的脱臭工艺低。与其他在油相中进行的脱臭工艺相比，其工艺是在水相中进行的。因此，即使操作不稳定也不会引起产品质量变化和油品损失等。由于以上优点，自 1958 年第一套 Merox Process 工艺投入运行以来，迄今全世界已设计和建成了 1700 多套装置，总设计能力达 $20.666\times10^5 m^3/d$（1300 万桶/日）以上[24]。

3.11.1.　概　述

硫醇是最难闻的有机化合物之一，0.56mg/kg 的甲硫醇就可被人们感觉出来。随着硫醇分子量的增大，其臭味逐渐减少。

硫醇是一种氧化诱发剂，使油品中的不稳定物质氧化生成胶状物质。图 36 为从 TC-1 煤油中仔细分出各种含硫化合物，然后以适当数量再加入到这种燃料中，以考查其对油品性能的影响。

从图 36 可见：极少量的硫醇就能使油品的稳定性变坏。每增加 0.001%的硫醇硫，就要增加沉渣 1.0mg/100mL。硫醚和噻吩对燃料热稳定性的影响相似，当硫醚硫和噻吩硫的浓度小于 0.2%时，对燃料的热稳定性影响不显著，当超过 0.25%时，使稳定性大大变坏。

不同硫化物对油品胶质生成的影响见图 37。由图可见，硫酚对胶质生成的影响最大，噻吩几乎不增加沉淀生成的速度。此外，二硫化物、多硫化物亦会增加不溶胶质。所以，脱臭后二硫化物留在油中亦有不良影响。事实上，在油品变质过程中，其他杂质如氮、氧等化合物亦参与了成胶反应。

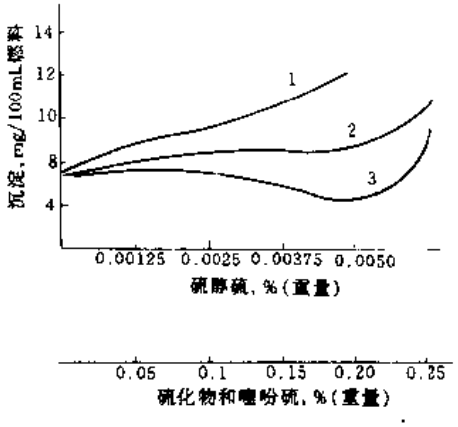


图36 含硫化合物与燃料热稳定性的关系
1—硫醇；2—硫化物；3—噻吩

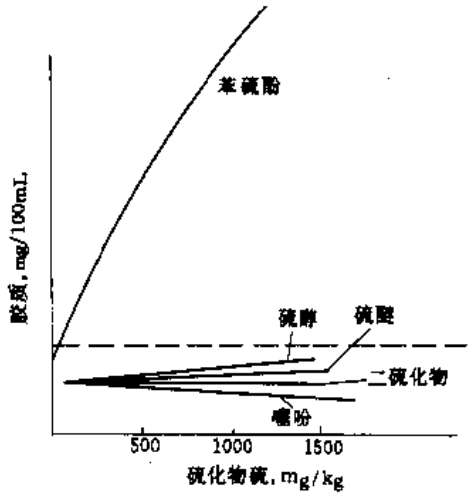


图37 不同硫化物对胶质生成的影响

硫醇有腐蚀性。硫醇对铜、铅及其合金有强烈的腐蚀作用，而对黑色金属及其合金钢则表现出相当的惰性。硫醇与铜、铅等金属作用后生成硫醇的金属盐类而留于油中，这种作用，一方面腐蚀了设备，另一方面由于硫醇的金属盐溶于油中而导致油品的安定性变坏。

各种硫化物对铜的腐蚀作用见图38。由图可见：噻吩或低浓度的硫化物对腐蚀有抑制作用，而硫醇则对金属有腐蚀，且随着硫醇含量的增加而增强。此外，硫化合物的腐蚀作用亦是互相促进或抑制的，如烃油中仅含有元素硫存在，则元素硫达5mg/kg时才发生腐蚀，但当烃油中含有微量硫醇时，则1mg/kg的元素硫就发生腐蚀[25]。

硫醇还对汽油的感铅性有不良影响。

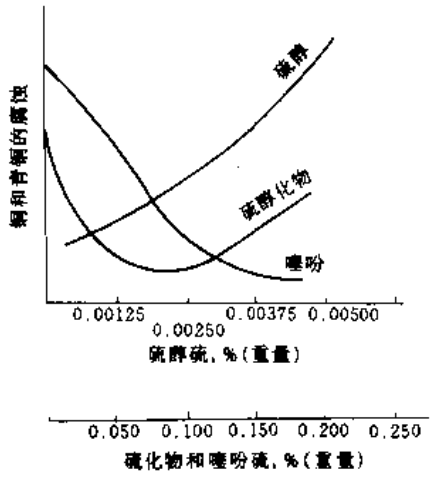


图38 各种硫化物对铜的腐蚀作用

鉴于硫醇有以上所说的危害，故需要进行脱除，以提高油品的安定性和改善环境卫生。

3.11.2. 基本原理

催化氧化脱硫醇的基本原理，是用一种催化剂使油品中的硫醇在碱液（NaOH）和氧的存在下氧化成为二硫化合物。其反应式如下：

$$\underset{\text{油相}}{RSH}+\underset{\text{水相}}{NaOH}\rightleftharpoons\underset{\text{水相}}{NaSR}+H_2O \qquad (12)$$

$$\underset{\text{水相}}{4NaSR}+O_2+2H_2O\xrightarrow{\text{催化剂}}\underset{\text{水相}}{4NaOH}+\underset{\text{油相(不溶于水相)}}{2RSSR} \qquad (13)$$

式（12）为可逆反应，催化剂对式（12）不起作用，硫醇从油相中脱除的完全程度取决于硫醇在碱溶液中的溶解度或转化成为硫醇阴离子（RS^-）的深度。硫醇的分子量越大、烃上的支链增多、碱的浓度降低，都会使硫醇反应生成硫醇阴离子的完全程度降低[26,27]。

硫醇按式(14)直接氧化成为二硫化物的氧化反应速度是很慢的。只有在催化剂和碱的存在下，才能大大加速氧化反应（13）的进行。而式（13）中NaOH的再生完全程度又反过来影响式(12)反应的进行。催化氧化脱硫醇的优点也就在于此。

$$4RSH+O_2\xrightarrow[\text{碱液}]{\text{催化剂}}2RSSR+2H_2O \qquad (14)$$

前述反应大多数是在低压及30～50℃条件下进行。由于温度低以及不用腐蚀性化学品，因此，设备和管线等都可以用普通碳钢。

3.11.3.　工艺过程

如前所述，催化氧化脱硫醇的效率与原料的性质以及催化剂的活性有关。原料中所含硫醇的类型、原料的沸程范围以及所含硫醇的浓度等因素决定了脱硫醇的难易程度。高活性脱硫醇催化剂的开发和助催化剂的应用，使得这一工艺过程已可用于处理过去较难处理的煤油和航煤以上馏分。

催化氧化脱硫醇工艺可分为抽提和脱臭两大类。

(1) 抽提法脱硫醇　抽提法可完全或部分脱除油中的硫醇，分出不溶于溶剂中的二硫化物，减少产品中的总硫含量。抽提过程的示意流程见图 39。

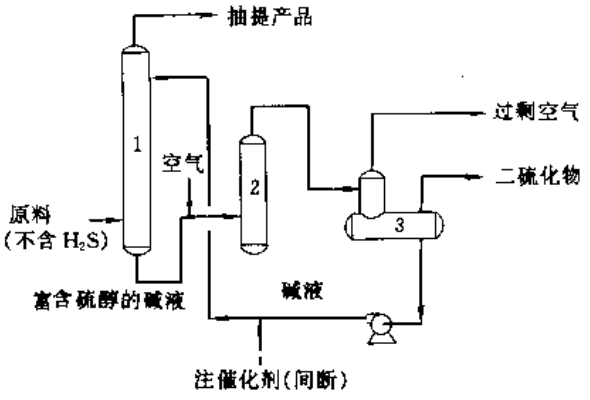


图 39　抽提法脱硫醇
1—抽提塔；2—氧化塔；3—二硫化物分离器

抽提是以碱液作为抽提剂。含硫醇的轻烃与碱液混合，碱溶性的硫醇从油相转移到碱液中。除硫醇后的烃类从装置中分出；富含硫醇的碱液再与空气混合，在催化剂的作用下进行氧化反应，使碱液中的硫醇催化氧化成为不溶于碱液的二硫化物。因为氧化和抽提是分别在两个容器中进行的，所以，生成的二硫化物可以经沉降分离后分出，使油品中的总硫量降低。再生后的碱液循环使用。

抽提过程适用于气态和液态烃馏分。因为这一馏分中的硫主要是能溶于碱液的低分子量硫醇，用抽提方法几乎可以完全除去。脱硫后的产品可直接作为下游烷基化或异构化装置的原料。

(2) 脱臭法脱硫醇　随着油品沸程的提高，其中所含的硫醇分子量也增大，硫醇在碱液中的溶解度降低。实际上，沸点大于 120℃的馏分油中的硫醇已基本上不溶于碱，所以不能用单独的抽提过程，而要采用脱臭或抽提加脱臭的联合过程。

脱臭过程按式(14)进行，生成的二硫化物仍保留在油相中，所以总硫含量不变。

脱臭过程可分为两种方法：一是将催化剂分散于碱液中的液-液法；另一种是将催化剂载于固粒载体上的固定床法。

沸点大于 120℃的较重油品难于脱臭的原因之一是油中含有较多的表面活性物，能强化油品的乳化倾向，使得烃碱难于分离。另外，这些表面活性物会包在催化剂颗粒的外面，使含催化剂和碱的溶液失去活性。因此，液-液法用于沸点大于 120℃较重油品脱臭时，必然会带来催化剂和碱的消耗量增大和产品损失增加[27]。所以目前已较少采用液-液法脱臭[28]。

固定床法脱臭按其所用碱的碱性强弱以及提供碱性的方法不同而可分为 3 类。

a. 微量碱固定床法脱臭[28,29]　广泛用于催化裂化和直馏汽油的脱硫醇。不溶于水的催化剂浸渍在精选的活性炭上。以 UOP 公司的 Minalk 工艺为代表，其示意流程见图 40。

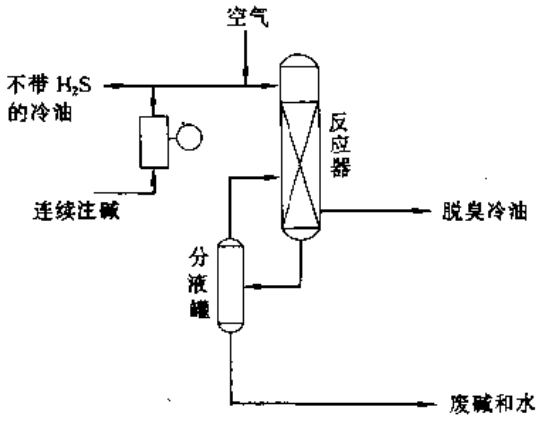


图 40　微量碱固定床法脱臭

催化裂化汽油中的硫醇很容易被氧化，所以可以采用稀碱液，减少抽出酚类物质等副反应。但是在缺少强碱的装置中，在氧化的条件下会发生包括硫醇、噻吩、叔硫醇等的副反应。生成的过氧化物又会进一步促进过氧化反应，最终聚合生成胶质。这种反应一旦发生，即使在汽油中加入抗氧化剂也无济于事，所以应尽量避免发生过氧化反应。

Minalk 工艺既采纳了用稀碱液的优点[一般 NaOH 浓度仅为 1%～2%（重量），而液-液法脱臭所用碱浓度为 5%～10%（重量）]，同时又以小流量[不大于 5mg/kg（重量）]连续碱液以维持反应进行所需的最低碱度。由于量少碱稀，并且碱液大部分已被原料中的酸性化合物所中和，因此，多数炼厂可以把废碱液以滴流方式直接排入下水道[29]。

b. 常规固定床法脱臭[26,28]　示意流程见图 41。

此法用于处理液-液法或 Minalk 法不能有效脱臭的

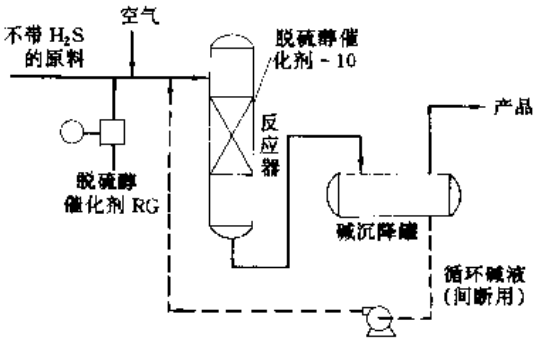


图 41 常规固定床法脱臭

原料。由于原料中的硫醇较难处理，所以碱的浓度和碱量都要稍大。

c. 无碱法固定床脱臭[28] 无碱法固定床脱臭工艺于1990年实现工业化。首先应用于汽油脱臭，随着更高活性的脱臭催化剂的开发，1992年10月又成功地应用于煤油/航煤馏分的脱臭。

无碱法固定床脱臭工艺的示意流程见图42。

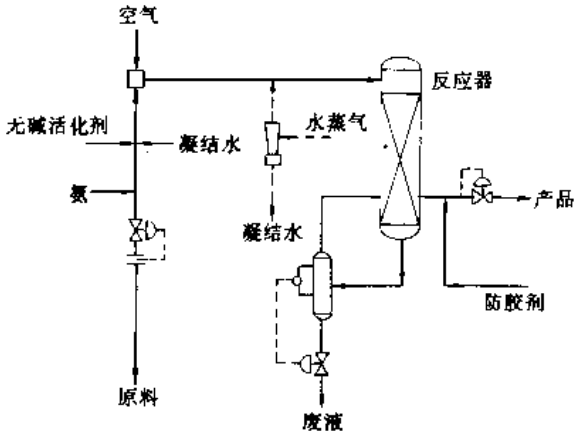


图 42 无碱法固定床脱臭

由图42可见，基本流程和 Minalk 法固定床脱臭工艺相似，其特点是采用了活性更高的催化剂、要连续注入活化剂以提供催化活性和稳定性、用弱碱（含水氨或无水氨）代替苛性钠来控制系统的 pH 值。

无碱法汽油脱臭和无碱法煤油/航煤脱臭的操作条件以及原料和产品性质分别见表30～表33。

由于无碱法固定床脱臭工艺以弱碱氨替代强碱苛性钠，所以可使排出污水的 pH 值由12～13.5降至9～11，并且污水中的含酚量也大大减少［催化汽油脱臭＜500

表 30 无碱法汽油脱臭的操作条件

项 目	条 件
压力，MPa	0.5
温度，℃	40
氧量	理论需氧量的 200%①
注氨，mg/kg	＜50（以原料计）
注活化剂（Merox CF） mg/kg	＜50（以原料计）
催化剂	Merox No. 21

① 理论需氧量约为 0.9m³/原料中每 1kg 硫醇硫。

表 31 无碱法汽油脱臭的原料和产品性质

原 料 来 源	脱丁烷塔底汽油
馏程，℃	
初馏点	40
5%	52
10%	59
50%	102
90%	182
终馏点	238
密度，g/cm³	0.753
总硫，%（重量）	0.35
硫醇硫，mg/kg	200
硫化氢，mg/kg	0
产品性质	
硫醇硫，mg/kg	＜5
博士试验	合格

表 32 无碱法煤油/航煤脱臭的操作条件

项 目	条 件
压力，MPa	0.71
温度，℃	40
氧量	理论需氧量的 200%①
注氨，mg/kg	＜100（以原料计）
注活化剂（Merox CF） mg/kg	＜150（以原料计）
催化剂	Merox No. 31

① 理论需氧量约为 0.9m³/原料中每 1kg 硫醇硫。

表 33 无碱法煤油/航煤脱臭的原料和产品性质[28]

原料来源	加拿大低硫混合原油
原料中硫醇硫，mg/kg	100～150
原料酸值，mg KOH/g	约 0.015
产品性质	
硫醇硫，mg/kg	＜20

mg/kg，煤油脱臭＜100mg/kg]。此外，污水还可送至酸性污水汽提装置处理并回收氨，以利改善环保要求[28]。

3.11.4. 工业应用范围

催化氧化脱硫醇由于其投资少、操作费用低、处理原料的灵活性大和易于操作，而得到广泛应用。由于高活性催化剂和活化剂的开发成功，催化氧化脱硫醇工艺可根据不同用途，处理从天然气、炼厂气、液态烃、C_5烃类、直馏轻石脑油、直馏汽油、热加工方法和催化裂化方法生产的汽油、喷气燃料、灯煤以及终馏点至350℃的各种馏分油，见图43[24]。

各种催化氧化脱硫醇方法的投资和操作费用参见表34[28,30]。

如采用加氢精制方法脱硫醇，其操作费用将为0.4～0.5美元/bbl（1bbl＝0.159m³），而且投资也比催化氧化脱硫醇贵的多。所以，只有当原料中的总硫含量过高，采用催化氧化脱硫醇工艺不能满足产品的规格要求时，才采用加氢精制方法。

3.12. 电化学精制

原油蒸馏得到的直馏汽油，喷气燃料，煤油、柴油以及热裂化、焦化、催化裂化等二次加工过程所得到的汽油、柴油、不同程度地含有硫化物、氮化物、有机酸、胶质、烯烃、二烯烃等。这些物质影响油品质量，需要进行精制，以不同程度地将其从油品中除去。

加氢精制是除去或转化这些有害物质非常有效的方法，但受氢源、投资等因素的制约，不可能在所有炼厂中实现。而工艺简单、投资和操作费用较低的酸碱化学精制工艺，尽管它有消耗大量酸、碱，产生的酸碱渣不易处理和严重污染环境，产品收率低等一系列缺点，至今还在一些炼厂中使用。

老的酸、碱化学精制方法是先将化学药剂与油品混合，然后再依靠重力沉降分离，化学药剂与油品的混合程度，对精制操作有很大影响，如果混合过于剧烈，会生成颗粒非常细小的乳浊液，使沉降分离困难，以致把残余化学药剂或反应生成物带入精制油品中。如果混合程度轻微，虽然对沉降分离来说可能是合适的，但化学药剂与油品作用的效果差，会使药剂浪费或达不到精制深度要求。

电化学精制过程实质上是化学精制与电精制方法的联合。这种联合，使其比老的化学精制过程有显著的优点。首先可采用适当的乳化技术使药剂与油品的混合非常密切，因而可获得最大程度的反应，高压电场的聚结力可以消除其分离上的困难。由于电场聚结分离比较快，电化学精制罐可以比较小，节省了设备费用。

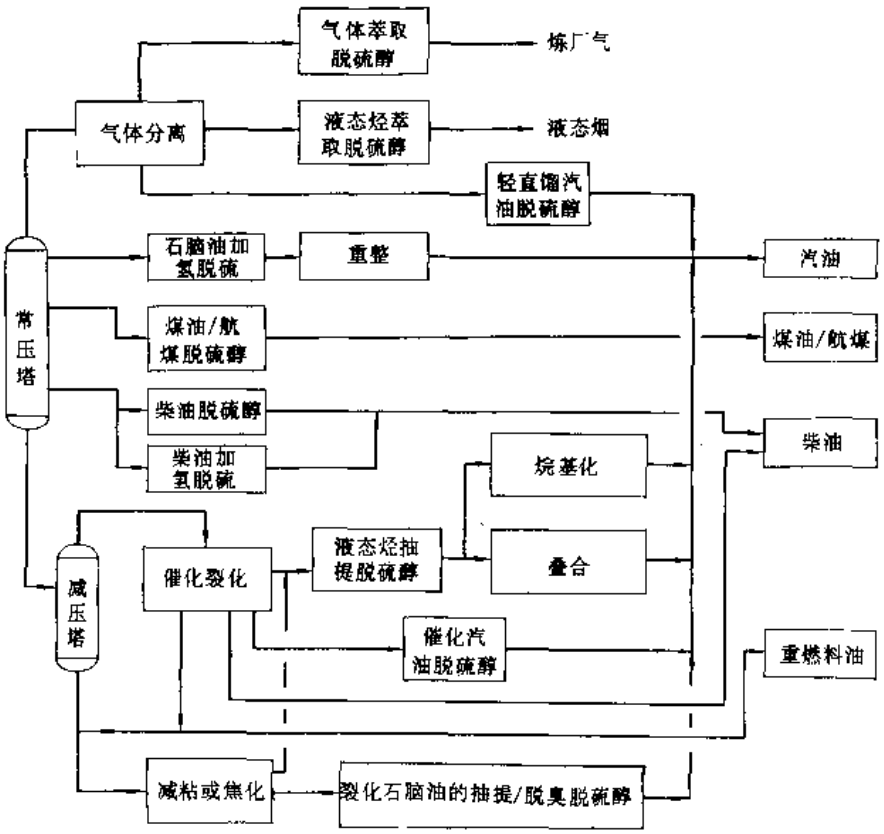


图43　梅洛克斯工艺在炼油厂中的应用

表34 各种脱硫醇方法的投资和操作费用

项 目	液态烃抽提	催化裂化汽油 Minalk 脱臭	航煤/灯煤固定床脱臭		无碱法固定床脱臭	
			常规法	用 Merox 10 催化剂	催化裂化汽油	航 煤
装置规模，bbl/d	10000	10000	10000	10000	10000	10000
投资①，$\times10^3$ 美元	1000	600	1900	1900	500	1700
	(1994)	(1994)	(1994)	(1994)	(1992)	(1992)
直接操作费，美分/bbl②	0.6	0.3	1.5	6.1	1.9	7.6
资料来源	[30]	[30]	[30]	[30]	[28]	[28]

① 由于资料分别来自［28］和［30］，年代不同，故投资数不能直接对比。

② 1bbl=0.159m³。

电化学精制的工艺流程见图44。

酸碱化学精制的工艺流程一般有预碱洗-酸洗-水洗-碱洗-水洗等步骤。根据原料种类、杂质含量和精制产品的质量要求决定需要那些精制步骤。例如当原料中含有很多硫化氢时，需要进行预碱洗；对直馏汽油一般只需要碱洗。

电化学精制的主要操作参数如下：

硫酸浓度	93%～98%
碱液浓度	10%～30%
电场强度	1600～3000V/cm

3.13. 润滑油溶剂脱蜡[31~34]

由石蜡基和中间基原油蒸馏所得的润滑油原料中都含有蜡（石蜡和地蜡）。这些蜡的存在会影响润滑油的低温流动性能。润滑油溶剂脱蜡过程就是对润滑油原料用具有选择性溶解能力的溶剂稀释并冷冻，使其中的蜡结晶析出，从而降低其凝固点的过程。它是润滑油的主要生产过程之一。

世界上第一套丙酮-苯溶剂脱蜡装置建于1927年。

3.13.1. 过程原理

润滑油原料中蜡与油的沸点相近，因此不能用蒸馏的方法将蜡与油分离。但固体蜡在油中的溶解度随温度的下降而降低，因此在低温下蜡可以从油中结晶析出，从而可通过过滤或离心分离的方法使蜡与油分离。

在低温条件下，油的粘度较大，不利于蜡结晶的扩散生成大的结晶体并不利于过滤。

因此，采用一种对油溶解而对蜡不溶或少溶的溶剂（单组分溶剂或混合溶剂）对润滑油原料进行稀释，以降低其粘度，从而有利于蜡结晶的形成与过滤。

3.13.2. 溶 剂

理想的润滑油脱蜡溶剂应具有以下的特性。

(1) 具有较好的选择性及一定的溶解能力，即在脱蜡温度条件下能完全溶解原料中的油，而对蜡则不溶或

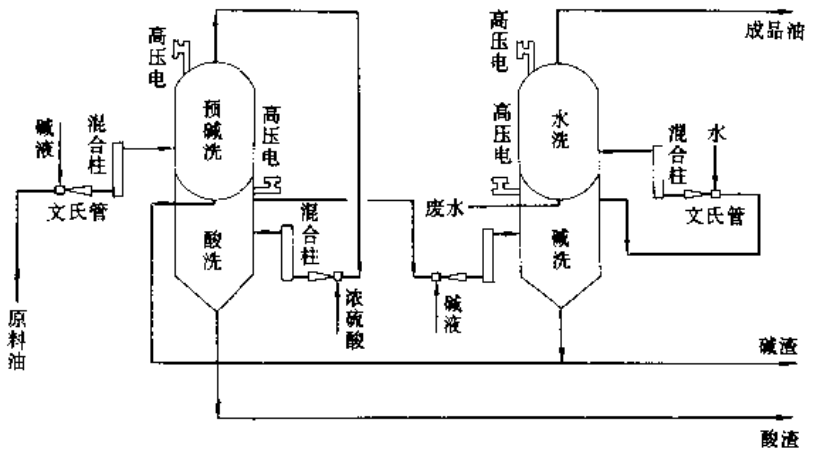


图44 酸碱精制-电沉降分离过程的原理流程

极少溶解。

(2) 粘度低。以便在脱蜡过程中加入溶剂后能降低原料的粘度，以利于蜡结晶的形成与过滤。

(3) 有较低的沸点、与原料的沸点差大、且其热容量与蒸发潜热小，以便于用闪蒸的方法回收溶剂。

(4) 有较好的化学与热稳定性。不易氧化、分解。不溶或少溶于水。

(5) 具有较低的冰点。在脱蜡温度条件下不致凝固。

(6) 无毒。不腐蚀设备。

(7) 来源充分，价格低廉。

工业上最广泛使用的溶剂为甲乙酮-甲苯混合溶剂。还有丙酮-苯-甲苯混合溶剂、丙烷、甲基正丙基酮和烃类的氯化物等。

脱蜡用的溶剂中一般包括两类溶剂。一类为极性溶剂，如丙酮、甲乙酮等，该类溶剂对蜡的溶解度很小，但对油的溶解度也不大，不宜单独作为脱蜡的溶剂。另一类为烃类溶剂，如苯、甲苯等，该类溶剂对油的溶解度很大，对蜡也有一定的溶解度，也不宜单独作为脱蜡的溶剂。所以工业上采用上述两类溶剂的混合溶剂，如甲乙酮-甲苯等作为脱蜡溶剂。

3.13.3. 原　料

润滑油溶剂脱蜡的原料有二：一为原油经蒸馏所得的润滑油馏分，一般经溶剂精制(或未经溶剂精制)后作为溶剂脱蜡原料；一为原油经蒸馏所得的减压渣油，经溶剂脱沥青与溶剂精制后作为溶剂脱蜡原料。

在原油蒸馏时要求减压蒸馏塔的分离精确度高一些。这样一方面可以避免在含石蜡的馏分中混入地蜡，从而避免石蜡的片状结晶遭到破坏而生成细小的针状结晶和错状结晶，因而影响过滤速度的情况。另一方面可以使蒸馏所得润滑油馏分的馏程范围尽可能窄一些。而原料馏分越窄，则所含蜡的性质越相近，生成蜡的结晶越好。否则分子大小不同的蜡混在一起结晶时，可能生成细小的晶体，而使原料难于过滤。

3.13.4. 工艺流程

润滑油溶剂脱蜡过程不论使用何种溶剂，其工艺流程大体相同，均包括结晶、油蜡分离(过滤或离心分离)、溶剂回收和冷冻 4 个系统。现以酮-苯脱蜡为例说明如下。酮-苯脱蜡过程包括结晶、过滤、溶剂回收、冷冻和惰性气体五个系统。其工艺流程见图 45、图 46。

(1) 结晶系统　结晶系统的流程视所加工润滑油原料的不同而有所差异。当加工轻馏分润滑油原料时，原料经水冷后，送往换冷套管结晶器与滤液换冷。在换冷套管结晶器中部所谓"冷点"处(此处的原料温度比原料凝固点低 15～20℃) 加入一次稀释溶剂 (溶剂的温度比冷点处的油温低 2～3℃，或至少两者温度相等)，然后再经第一、第二氨冷套管结晶器冷却至所需温度后进入过滤机进料罐。在换冷或第一氨冷套管结晶器的出口加入二次稀释溶剂。在第二氨冷套管结晶器出口加入三次稀释溶剂。

当加工重馏分润滑油原料时，原料首先与一次稀释溶剂混合后再经水冷及换冷和第一、第二氨冷套管结晶器冷却至所需温度。二次和三次稀释溶剂的加入处与加工轻馏分润滑油原料时相同。

当加工残渣润滑油原料时，原料首先与一次稀释溶剂混合后，先经蒸汽加热器加热(加热至混合溶液浊点以上 5～10℃)，再经水冷及换冷和第一、第二氨冷套管结晶器冷却至所需温度。先用蒸汽加热的作用，在于熔化原料中已经自然形成的结晶，然后在人工控制的条件下重新结晶，以获得较好的结晶状态。二次和三次稀释溶剂的加入处与加工轻馏分润滑油原料时相同。

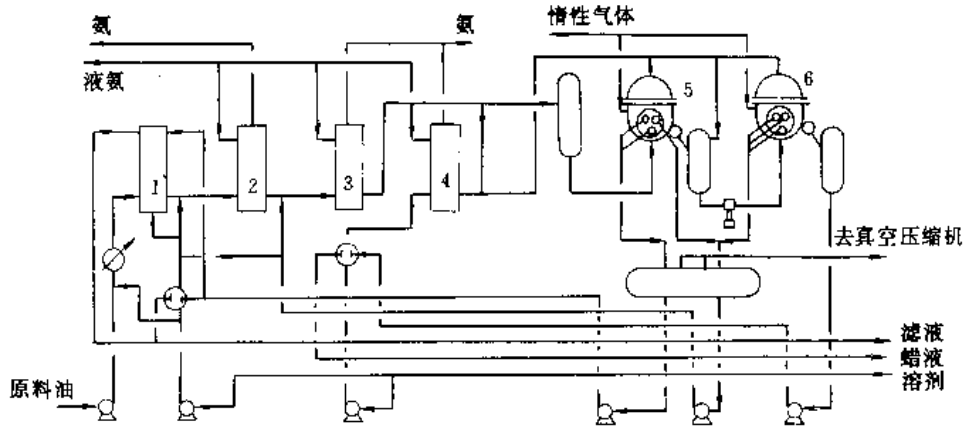


图 45　溶剂脱蜡结晶过滤系统工艺流程

1—换冷套管结晶器；2，3—氨冷套管结晶器；4—溶剂氨冷套管结晶器；5—一段真空过滤机；6—二段真空过滤机

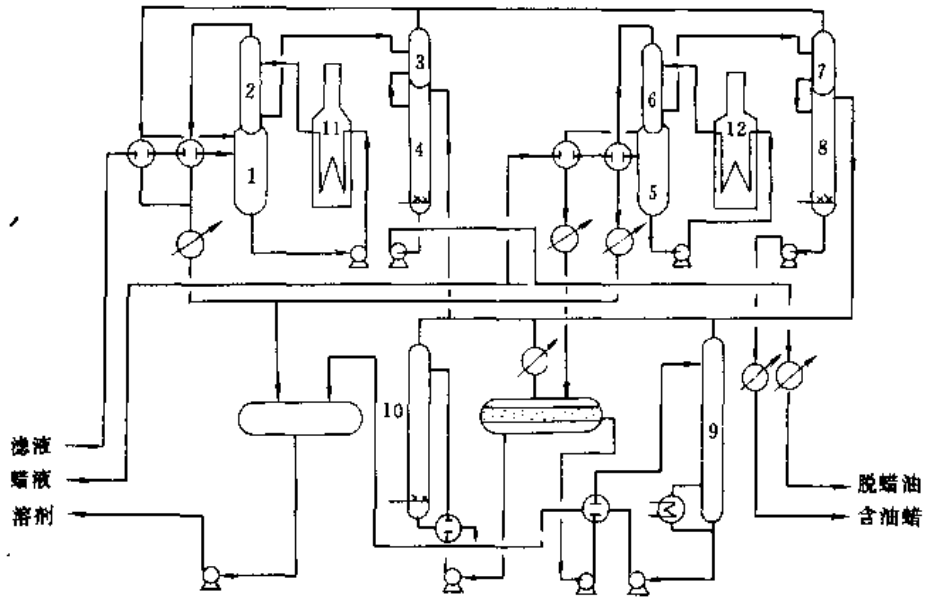


图46 溶剂脱蜡溶剂回收系统工艺流程

1—滤液一次蒸发塔；2—滤液二次蒸发塔；3—滤液三次蒸发塔；4—脱蜡油汽提塔；5—蜡液一次蒸发塔；6—蜡液二次蒸发塔；7—蜡液三次蒸发塔；8—含油蜡汽提塔；9—溶剂干燥塔；10—酮脱水塔；11—滤液加热炉；12—蜡液加热炉

(2) 过滤系统 采用转鼓式真空过滤机分离油与蜡，当原料中含蜡量不多时采用一段过滤流程；当原料中含蜡量较多时采用二段过滤流程。一段过滤时，冷却后含结晶蜡的溶液自过滤机进料的高位罐自流入过滤机底槽内。由于在过滤机转鼓内抽真空，在滤布内外形成压差。油与溶剂（即滤液）通过滤布进入滤液罐。滤布上的蜡饼，经冷洗溶剂洗涤、吸干、用惰性气体反吹和用刮刀将蜡饼从滤布上刮落后进入蜡液罐。冷洗时所得冷洗滤液进入冷洗滤液罐。由于冷洗滤液中含油很少，可作稀释溶剂用，以减少滤液溶剂回收的负荷。滤液和蜡液经换冷（有时蜡液不经换冷）后送至溶剂回收系统。

采用二段过滤时，对第一段过滤所得的蜡液加入一定数量的溶剂再稀释，在比第一段温度稍高（高2～3℃）或相同的条件下进行第二段过滤。第二段滤液与第一段过滤高部真空抽出的滤液一起作为结晶系统的一次及二次稀释溶剂。

为防止空气漏入过滤机内，与溶剂蒸气形成爆炸性混合物，在过滤机外壳内通入惰性气体，使过滤机外壳内的压力稍高于大气压力。

(3) 溶剂回收系统 包括滤液溶剂回收、蜡液溶剂回收与含水溶剂回收3部分。

为了节能，滤液与蜡液的溶剂回收部分均采用多效蒸发的流程。

二效蒸发时：一次蒸发塔所需热量通过与各蒸发塔顶溶剂蒸气换热而得。二次蒸发塔所需热量则由水蒸气或加热炉供给。

图45中滤液与蜡液的溶剂回收部分均采用二效蒸发的流程。

含水溶剂回收部分有二种情况：当采用丙酮-苯-甲苯混合溶剂时，自滤液汽提塔顶、蜡液一次蒸发塔顶和蜡液汽提塔顶来的含水溶剂进入含水溶剂罐沉降分层：上层为含少量水的溶剂（即所谓“湿溶剂”），作为一次稀释溶剂用；下层为含少量溶剂（主要是丙酮）的水，送往酮脱水塔，在该塔塔底排水，塔顶得到含水的丙酮，送回含水溶剂罐的上部。

当采用甲乙酮-甲苯混合溶剂时，含水溶剂回收部分设置了酮脱水塔及溶剂干燥塔。含水溶剂进入含水溶剂罐沉降分层。上层为含少量水的溶剂，送往溶剂干燥塔，在该塔塔顶蒸出甲乙酮与水的共沸物，该共沸物送回含含水溶液罐，在该塔塔底得到干溶剂。下层为含少量溶剂的水，送往酮脱水塔，在该塔塔底排水，塔顶得到甲乙酮与水的共沸物，该共沸物送回含水溶剂罐。

(4) 制冷系统 酮苯脱蜡过程一般采用氨作制冷剂。

当氨冷套管结晶器系2台串联时，该2台氨冷套管结晶器应分别采用不同的氨蒸发温度，以节省制冷系统的投资和能耗。

(5) 惰性气体系统 在真空过滤机和溶剂罐内用惰性气体密封，以防止空气漏入与溶剂蒸气形成爆炸性混合物。

此外惰性气体尚作为真空过滤机反吹气用。

3.13.5. 操作参数

(1) 混合溶剂的组成　采用甲乙酮-甲苯混合溶剂时，应根据润滑油原料性质及对脱蜡深度的要求正确选择溶剂的组成。

一般对粘度大、难于溶解的重馏分润滑油原料宜采用含酮量较少、溶解能力较大的混合溶剂；对粘度小、较易溶解的轻馏分润滑油原料宜采用含酮量较大、溶解能力不太大的混合溶剂。

对两种不同原油的相同馏分，含蜡量高的应采用含酮量较高的混合溶剂。

当脱蜡深度要求深时（即要求脱蜡温度很低时），由于低温时的原料粘度增大和溶剂的溶解能力减小，因此应选用含酮量较少的混合溶剂。

溶剂的组成不仅影响对油的溶解度，还影响蜡结晶的好坏。在含酮量较多的溶剂中析出蜡结晶时，蜡的结晶比较紧密，含油少，易于过滤。但含酮量不能过多，以免产生第二液相又不利于过滤的现象。

大庆润滑油原料脱蜡时所采用的混合溶剂组成见表 35。

表 35　大庆润滑油原料脱蜡时所采用的混合溶剂组成

原　料	溶剂组成，%	
	甲乙酮	甲苯
150SN	60～65	35～40
350SN	58～62	38～42
650SN	50～55	45～50
150BS	35～40	60～65

注：SN，BS 是润滑油基础油的牌号。

(2) 溶剂比　溶剂的总加入量应满足以下要求：即在过滤温度时能溶解全部的油，能降低溶液的粘度以利于蜡结晶的生长，易于输送和过滤。

因此对粘度大、含蜡多、凝固点高的原料，对脱蜡深度大、脱蜡温度低的原料，需采用较大的溶剂比。

适当地增大溶剂比，对蜡结晶生长有利。使蜡中含油量减少，脱蜡油收率提高。但增加溶剂比后，增加了溶剂对蜡的溶解能力，使脱蜡油中的含蜡量增多，从而提高了脱蜡油的凝固点，加大了脱蜡温差（即冷却温度与脱蜡油凝固点之差）。

(3) 溶剂的加入方式　溶剂的加入方式有二：一为一次稀释法，即在润滑油原料冷却结晶前一次加入全部的溶剂；一为多次稀释法，即在原料冷却结晶过程中分次加入溶剂。采用多次稀释法可以改善蜡的结晶，提高过滤速度，减小脱蜡温差，提高脱蜡油收率。目前工厂都采用多次稀释的方式（一般为二次稀释）。

实践证明适当降低一次稀释比以及一次稀释溶剂中的酮含量，可以减少脱蜡温差，有利于蜡的结晶，使蜡中带油少。

加入一次稀释溶剂的位置很重要。加工各种润滑油原料时加入一次稀释溶剂的位置请参看 3.13.4. (1)。

二次稀释溶剂在换冷或第一氨冷套管结晶器出口处加入，以降低溶液的粘度，有利于蜡结晶的生成。

三次稀释溶剂在第二氨冷套管出口处加入，以降低溶液的粘度，并溶解蜡晶体表面上的油，以便提高过滤速度和脱蜡油收率。

冷洗溶剂系在过滤机中冲洗蜡饼中的油以降低蜡中的含油量，提高脱蜡油收率。

加工大庆润滑油原料时的溶剂比见表 36。

表 36　加工大庆润滑油原料时的溶剂比（重量）

原　料	150SN	500SN	650SN	150BS
一次稀释溶剂比	0.5～0.6	0.6～0.7	0.7～0.8	0.9～1.0
二次稀释溶剂比	0.6～0.7	0.7～0.8	0.8～0.9	0.9～1.0
三次稀释溶剂比	0.6～0.7	0.8～0.9	0.9～1.0	1.0～1.1
冷洗溶剂比	0.8～0.9	1.0～1.1	1.1～1.2	1.2～1.3
总溶剂比	2.5～2.9	3.1～3.5	3.5～3.9	4.0～4.4

(4) 冷却温度　冷却温度取决于所要求的脱蜡油凝固点与脱蜡温差。

脱蜡温差视所采用的溶剂性质、混合溶剂的组成、溶剂比与溶剂稀释方式等不同而有所差异。

加工大庆润滑油原料时的冷却温度等条件见表 37。

表 37　加工大庆润滑油原料时的冷却温度等条件

原　料	500SN	650SN	150BS
第二氨冷套管结晶器出口温度，℃	−15～−17	−16～−20	−16～−20
二次稀释溶剂加入温度，℃	−18～−22	−18～−22	−18～−22
过滤机进料温度，℃	−14～−16	−14～−16	−14～−16
脱蜡油凝固点，℃	−9～−10	−9～−10	−9～−10

(5) 冷却速度　蜡在溶液中生成结晶的大小与溶液的冷却速度有关。冷却速度太快，会产生许多细微结晶，使过滤速度与脱蜡油收率降低。

在蜡开始结晶阶段，溶液的冷却速度尤为重要，应采用缓慢的冷却速度，以生成较大的结晶。在以后的冷却阶段，由于已经有足够大的结晶表面存在，新析出的蜡可在已有的结晶表面上生长，而不致产生过多的新的细微晶核，因而冷却速度可以快些。但也必须指出，最后阶段的

冷却速度也不宜过快，以免大大降低氮的蒸发温度，造成制冷系统的投资和能耗增加。

(6) 溶剂含水量 溶剂含水时，会在套管结晶器管壁上结冰，影响传热与增加套管结晶器压降；会在过滤机滤布上结冰而堵塞滤孔；以及降低溶剂对油的溶解能力，从而降低脱蜡油收率。

生产中要求溶剂中的含水量不超过0.2%～0.3%(重量)。

3.14. 润滑油溶剂精制[35～37]

润滑油原料中含有一些对润滑油成品使用性能不利的非理想物质，如胶质、沥青质、短侧链的中芳烃和重芳烃、多环和杂环化合物、环烷酸类以及某些含硫、氮、氧的化合物等。这些物质的存在会使润滑油成品的粘温性能和颜色变差；使其氧化安定性变差，氧化后易产生沉淀及酸性物质，堵塞油路和腐蚀设备。

润滑油溶剂精制过程就是用具有选择性溶解能力的溶剂对润滑油原料进行萃取，分离出所含的非理想物质，从而改善其粘温性能和抗氧化安定性等的过程。它是润滑油的主要生产过程之一。

3.14.1. 过程原理

润滑油溶剂精制是物理分离过程。选用一种对润滑油原料中的理想物质与非理想物质具有选择性溶解能力(即对理想物质的溶解度很小，而对非理想物质的溶解度很大)的溶剂作为萃取剂，对润滑油原料进行液-液萃取。在一定的温度条件下，润滑油原料与溶剂充分接触后，沉降分成两相：即理想物质带有少量溶剂所形成的萃余相与非理想物质溶于大量溶剂中所形成的萃取相。然后分别从该两相中蒸出溶剂，而得到萃余物(理想物质)与萃取物(非理想物质)。

3.14.2. 溶 剂

理想的润滑油精制溶剂应具有以下的特性。

(1) 具有较好的选择性，即对润滑油原料中的非理想物质的溶解能力大，而对理想物质的溶解能力小。

(2) 具有一定的溶解能力，溶解能力大时，可采用较小的溶剂比。

(3) 在萃取条件下，粘度小、界面张力适度、与原料的密度差大，以有利于萃取过程的进行。

(4) 溶解临界温度高，以有利于在较高温度下进行萃取。

(5) 与原料的沸点差大，以便于用闪蒸的方法回收溶剂。

(6) 有较好的化学与热稳定性，不易氧化、分解或缩合。

(7) 毒性小。

(8) 对设备腐蚀小。

(9) 来源充分，价格低廉。

目前在工业上广泛使用的溶剂为糠醛、苯酚和N-甲基吡咯烷酮。

3.14.3. 原 料

润滑油溶剂精制的原料有二：一为经溶剂脱沥青后的减压渣油，一为原油经蒸馏所得的润滑油馏分。但在加工含蜡多的润滑油馏分时，有些工厂为了减小溶剂精制装置的处理量，采取了润滑油馏分先溶剂脱蜡后再溶剂精制的流程，将经溶剂脱蜡所得的脱蜡油作为溶剂精制的原料。

3.14.4. 工艺流程

润滑油溶剂精制过程不论使用何种溶剂，其工艺流程大体相同，均包括萃取与溶剂回收两个系统。现以糠醛精制为例说明如下。润滑油糠醛精制过程包括原料脱气、萃取和溶剂回收3个系统。其工艺流程图见图47。

(1) 原料脱气系统 糠醛精制原料罐未用惰性气体保护时，原料中会溶入50～100mg/kg的氧气。这些微量氧会使糠醛氧化生成酸性物质，并进一步缩合生成胶质，致使设备被腐蚀与堵塞，将严重地影响装置的正常生产。因此必须首先对原料进行脱气。

原料经换热至一定温度(此温度应高于水蒸气在脱气塔内的冷凝温度，以免水蒸气在塔内冷凝而造成原料带水)后进入脱气塔，在减压和水蒸气汽提的条件下，使溶入原料中的氧气析出而被脱除。

如脱气不彻底，则糠醛仍有被缓慢氧化的可能。此时可在溶剂回收系统中注入适量的乙醇胺等碱性物质，使溶剂经常保持中性，以防腐蚀。

(2) 萃取系统 糠醛精制的萃取塔一般采用转盘塔或装有扁环填料的填料塔。

自脱气塔底来的原料经换热或冷却至一定温度后送往萃取塔的中下部。自溶剂回收系统来的干溶剂经换热和冷却至一定温度后送往萃取塔上部。萃取时，在萃取塔顶温度与塔底温度之间应存在一温度梯度(糠醛精制时约为20～50℃)。该温度梯度除由进塔溶剂与原料间的温度差形成外，还可以采取将塔内部分物料抽出冷却后再返回塔内的方法加以调节。萃取塔在一定的压力下操作。含少量溶剂的萃余液与含大量溶剂的萃取液分别自萃取塔顶部和底部排出，送往各自的溶剂回收部分。

(3) 溶剂回收系统 溶剂回收系统包括萃取液溶剂回收、萃余液溶剂回收和含水溶剂回收3部分。

由于萃余液中含溶剂少，因此萃余液经换热、加热至一定温度(该温度不得超过220℃[38]，以免萃余液中所含的糠醛分解)后，即可在一台减压下操作的蒸发汽提塔中回收其全部溶剂。

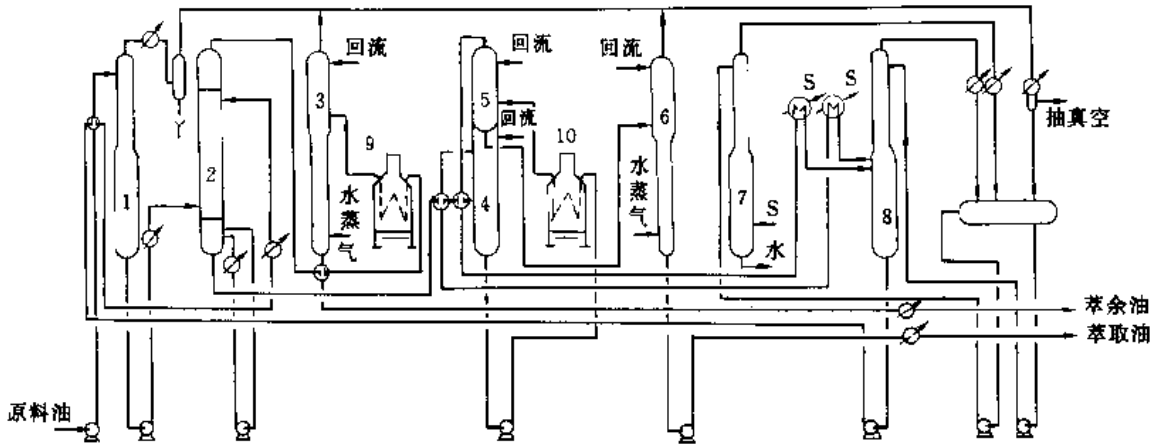


图 47　糠醛精制工艺流程

1—原料脱气塔；2—萃取塔；3—萃余液蒸发汽提塔；4—萃取液一次蒸发塔；5—萃取液二次蒸发塔；6—萃取液汽提塔；7—脱水塔；8—干燥塔；9—萃余液加热炉；10—萃取液加热炉

由于萃取液中含大量溶剂，为了节能，萃取液溶剂回收部分采用多效蒸发的流程。

二效蒸发时，一次蒸发塔所需热量通过与一、二次蒸发塔顶溶剂蒸气换热而得。二次蒸发塔所需热量则由加热炉供给。萃取液加热后的温度不得超过 220℃。

图 44 中萃取液溶剂回收部分系采用二效蒸发的流程。

自萃余液蒸发汽提塔与萃取液蒸发汽提塔顶来的含水溶剂进入含水溶剂罐中沉降分为两层：上层为含糠醛的水溶液；下层为含水的糠醛溶液。含糠醛的水溶液送往脱水塔，在该塔塔底排水；塔顶得糠醛与水的共沸物，送回含水溶剂罐。含水的糠醛溶液送往干燥塔，在该塔塔底得到干糠醛；塔顶得到糠醛与水的共沸物，送回含水溶剂罐。

3.14.5.　操作参数

(1) 萃取温度　萃取时必须分成萃取相与萃余相两相，因此萃取温度必须低于临界溶解温度。而临界溶解温度与润滑油原料的组成、溶剂的性质及溶剂比有关。

润滑油溶剂精制是液-液萃取过程，因此萃取温度必须高于润滑油原料和溶剂的凝固点。

通常随着温度的升高，溶剂的溶解能力增大，而选择性变差。因此当溶剂比一定时，随着温度的升高，萃余油收率下降。而萃余油的粘度指数先是随着溶剂对非理想物质溶解能力的增加而增加。但温度升高至一定程度后，萃余油的粘度指数又由于溶剂选择性的变差而下降。因此，存在着一个所得萃余油质量最好的萃取温度。如果在该温度下萃取所得萃余油的质量已大大超过所需要求，则萃取温度可适当降低，以便在保证萃余油质量的前提下尽可能提高萃余油收率。

通常采用的萃取温度大致比临界溶解温度低 20℃ 左右。

(2) 萃取时的温度梯度　为较好地解决萃取温度高，萃余油质量好但收率低的矛盾，在工业萃取塔中采用了上高下低的温度分布，也即在塔内沿塔高形成一定的温度梯度。这样原料进入萃取塔后自下而上地逐步得到精制。用较高的塔顶温度，以增加溶剂的溶解能力，保证萃余油的质量。溶剂进入萃取塔后自上而下地在逐步溶解非理想物质的同时，也溶解一些理想物质。但随着自上而下的温度降低，溶剂中的理想物质会从溶剂中分离出来而进入油相，从而提高了萃余油的收率。

(3) 溶剂比　溶剂比的大小取决于润滑油原料的性质、润滑油成品的质量要求及溶剂性质。

一般精制轻质润滑油原料时采用较小的溶剂比；精制重质润滑油原料时采用较大的溶剂比。

润滑油成品的粘度指数要求高时，采用较大的溶剂比。

选用溶解能力较大的溶剂时可采用较小的溶剂比。

以加工大庆润滑油原料为例，糠醛精制萃取塔的操作条件见表 38。

表 38　加工大庆润滑油原料时糠醛精制萃取塔操作条件

原　　料	150SN	500SN	150BS
溶剂比（重量）	2.0∶1	2.4∶1	4.8∶1
塔顶温度，℃	105	110	138
塔底温度，℃	65	70	103

3.15. 渣油溶剂脱沥青[32,37,38]

在减压渣油中除含有高粘度的大分子烃类外，还含有相当数量的沥青。而沥青是由沥青质、胶质、硫、氮、氧等非烃化合物以及钒、镍、铁等金属化合物构成的复杂的胶体物质。

渣油溶剂脱沥青过程就是用具有选择性溶解能力的溶剂对渣油进行萃取，分离出沥青的过程。经溶剂脱沥青后所得的脱沥青油可作为残渣润滑油、催化裂化和加氢裂化的原料。所得沥青或者直接作为石油沥青成品或者经氧化后作道路沥青。它是润滑油的主要生产过程之一和渣油加工的一种重要生产过程。

世界上第一套润滑油丙烷脱沥青装置建于1934年。

3.15.1. 过程原理

渣油溶剂脱沥青是物理分离过程。选用一种对渣油中的理想物质与沥青具有选择性溶解能力（即对理想物质的溶解度很大，而对沥青的溶解度很小）的溶剂作为萃取剂，对渣油进行液-液萃取。在一定的压力、温度条件下，渣油与溶剂充分接触后，沉降分成两相：即理想物质溶于大量溶剂中所形成的萃取相与沥青带有少量溶剂所形成的萃余相。然后分别从该两相中蒸出溶剂，而得到萃取物（理想物质）与萃余物（沥青）。

3.15.2. 溶 剂

由于丙烷、丁烷和戊烷均对渣油中的理想物质和沥青具有选择性溶解能力（上述烷烃的分子量越小，其选择性越好，溶解能力越小），因此从理论上讲上述烷烃均可考虑作为脱沥青的溶剂。而在实际工业生产中：当脱沥青油用作润滑油原料时，由于对其质量要求较高（其残炭值不得大于1.5%～1.8%），因此采用选择性较好的丙烷作为溶剂（此时对丙烷的具体质量要求为：C_2 含量不宜大于2%；丙烷含量不小于80%；C_4 含量不宜大于4%）；当脱沥青油用作催化裂化或加氢裂化原料时，采用选择性稍差的丁烷、戊烷、丙烷-丁烷和丁烷-戊烷作为溶剂。

3.15.3. 原 料

原料的性质对溶剂脱沥青过程的操作有一定的影响。

本来原料中的沥青是完全溶于油中的，随着溶剂的逐渐加入，油对沥青的溶解度逐渐减小，从而使沥青逐渐从原料中分离出来。原料中的含油量越多，则使沥青从原料中开始析出时所需的溶剂量越大，因而为制取一定质量脱沥青油所需的溶剂比也越大。因此希望减压蒸馏的拔出率尽可能高一些，以降低减压渣油中的含油量，从而降低溶剂比。

3.15.4. 工艺流程

渣油溶剂脱沥青过程不论使用何种溶剂，其工艺流程大体相同，均包括萃取与溶剂回收两个系统。现以丙烷脱沥青为例说明如下。采用一段萃取的丙烷脱沥青工艺流程图见图48。采用二段萃取的丙烷脱沥青工艺流程图见图49。

（1）萃取系统 渣油溶剂脱沥青的萃取塔一般采用电动机驱动或水力驱动的转盘塔、填料塔或挡板塔。

萃取塔的下部为萃取段，上部为设有加热盘管的沉降段。有些萃取塔在萃取段与沉降段之间设有集油箱可抽出侧线产品。

萃取系统的流程一般分为一段萃取与二段萃取两种。

当采用一段萃取的丙烷脱沥青流程制取润滑油原料时，其萃取塔可出侧线产品。在萃取塔的萃取段内，从上部加入的原料与从下部加入的溶剂充分接触后沉降分成两相。沥青溶液从塔底抽出。萃取液通过上升管进入沉降

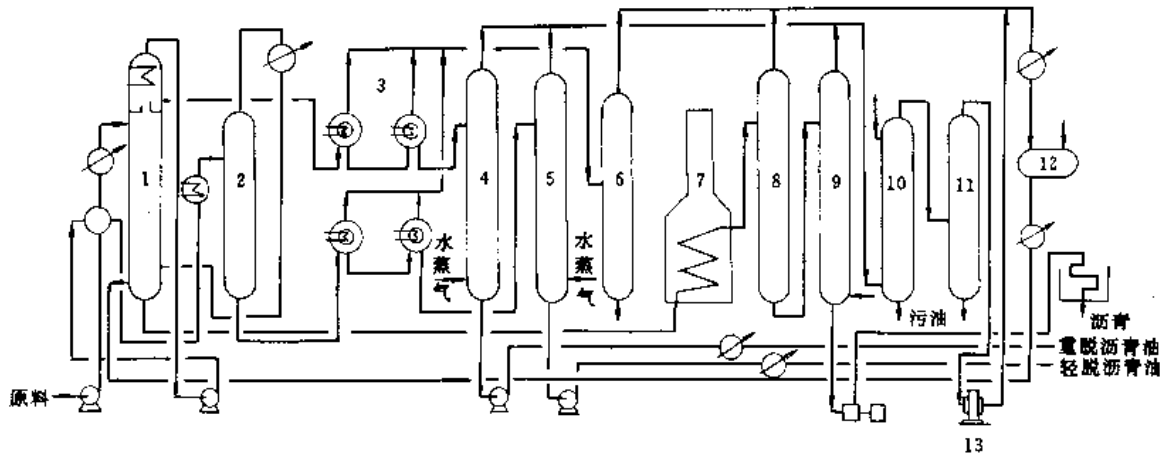


图48 采用一段萃取的丙烷脱沥青工艺流程

1—萃取塔；2—临界分离塔；3—丙烷蒸发器；4—重脱沥青油汽提塔；5—轻脱沥青油汽提塔；6—丙烷泡沫分离塔；7—沥青加热炉；8—沥青蒸发塔；9—沥青汽提塔；10—混合冷凝器；11—丙烷气体中间罐；12—丙烷罐；13—丙烷压缩机

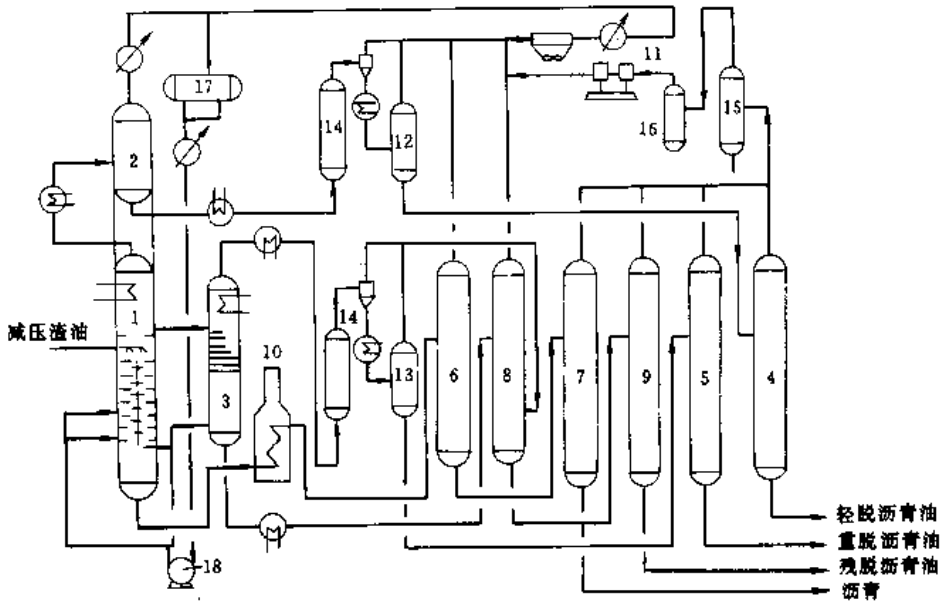


图 49　采用两段萃取的丙烷脱沥青工艺流程

1—一段萃取塔；2—临界分离塔；3—二段萃取塔；4—轻脱沥青油汽提塔；5—重脱沥青油汽提塔；6—沥青蒸发塔；7—沥青汽提塔；8—残脱沥青油蒸发塔；9—残脱沥青油汽提塔；10—沥青加热炉；11—丙烷压缩机；12—轻脱沥青油闪蒸罐；13—重沥青油闪蒸罐；14—升膜加热器；15—混合冷却器；16—丙烷气接收器；17—丙烷罐；18—丙烷泵

段。在沉降段内由于温度升高，萃取液又分成轻脱沥青油溶液与重脱沥青油溶液。轻、重脱沥青油溶液分别从塔顶和侧线抽出。轻脱沥青油为残炭值较低、粘度较小的润滑油原料，重脱沥青油或者作为残炭值较高、粘度较大的润滑油原料或者作为催化裂化原料。采用水力驱动转盘塔时，丙烷分 3 路加入萃取塔下部：主丙烷在最下层转盘处加入；副丙烷在沥青界面以下加入，可以起补充萃取作用，以提高脱沥青油收率和沥青质量；第三路丙烷用于推动转盘主轴下端的水力涡轮。

要求多生产润滑油原料时可采用二段萃取的丙烷脱沥青流程，其一段萃取塔可出侧线产品。一段萃取塔塔顶出轻脱沥青油溶液；侧线出二段萃取塔进料；塔底出沥青溶液。二段萃取塔塔顶出重脱沥青油溶液；塔底出残脱沥青油溶液。轻脱沥青油为残炭值较低、粘度较小的润滑油原料；重脱沥青油为残炭值较高、粘度较大的润滑油原料；轻、重脱沥青油混合后可作为 150 BS 润滑油原料；残脱沥青油可作为催化裂化原料。当加工大庆减压渣油时，二段萃取流程可比一段萃取流程约增加 10%的润滑油原料收率。

(2) 溶剂回收系统　从含大量溶剂的轻脱沥青油溶液中回收溶剂时采用多效蒸发或临界回收的流程。

临界回收溶剂的过程系利用溶剂在临界状态（丙烷的临界压力为 4.25MPa，临界温度为 96.67℃）附近的条件下基本上不溶解油的特性，使大部分含油很少的溶剂以液体或超临界流体状态在临界分离塔内与油分离。从而比蒸发回收溶剂节省能耗。

临界回收溶剂法按回收条件的不同，又分为超临界回收溶剂法（即在高于临界温度的条件下回收溶剂）和亚临界回收溶剂法（即在低于临界温度 2～3℃的条件下回收溶剂）。丙烷脱沥青装置一般采用亚临界回收溶剂法。

轻脱沥青油溶液经临界回收大部分溶剂后，尚需通过蒸发与汽提以回收剩余的少量溶剂。

从溶剂含量较少的重脱沥青油溶液和残脱沥青油溶液中回收溶剂一般采用蒸发与汽提的流程。

有的装置在回收重脱沥青油溶液中的溶剂时，采取了在重脱沥青油蒸发塔下部通入沥青蒸发塔顶丙烷蒸气的措施。这样不仅可以洗掉该丙烷蒸气中夹带的少量沥青（该少量沥青将造成设备和管线结垢，降低冷凝冷却器的传热效果），同时又充分利用了该丙烷蒸气的热量。但对重脱沥青油的质量会有一些影响。

从含少量溶剂的沥青溶液中回收溶剂时，用加热炉将沥青溶液加热至 220～250℃后，再蒸发汽提。由于沥青粘度大，如加热温度不够高，则丙烷蒸发时会产生大量泡沫。

各汽提塔顶出来的丙烷蒸气和水蒸气经直接或间接冷凝器将水蒸气冷凝后，丙烷蒸气经丙烷压缩机压缩冷

凝成液体后送往丙烷罐循环使用。

3.15.5. 操作参数

(1) 萃取温度 丙烷对渣油中各组分的溶解能力受温度的影响很大。试验表明：在较低的溶剂比（例如体积比2∶1）条件下，丙烷对渣油中各组分的溶解能力存在着3个温度区域（参看图50）。在20℃左右以下，存在着第一两相区，丙烷的溶解能力随温度的升高而增加。在20℃左右至40℃左右，丙烷与渣油完全互溶而成为均相溶液。当温度超过40℃左右后，又开始分成两相（即第二两相区），并且丙烷的溶解能力随温度的升高而降低，当达到丙烷的临界温度时其溶解能力接近于零。此外，溶剂比越小，丙烷与渣油形成均相溶液的温度范围越宽。

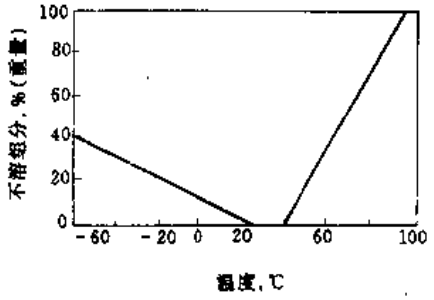


图50 丙烷-渣油体系不同温度下溶解度的变化
丙烷∶渣油=2∶1（体积比）

由于在-42℃至20℃左右的温度条件下，不仅沥青几乎不溶于丙烷，而且固体烃（地蜡）也只稍溶于丙烷，因此萃取不应在第一两相区进行，以免地蜡与沥青同时析出，而应在第二两相区内接近丙烷临界温度的条件下进行萃取。通常，丙烷脱沥青的萃取温度为50～90℃。

(2) 萃取时的温度梯度 为较好地解决萃取温度高，萃取油质量好但收率低的矛盾，在工业萃取塔中采用了上高下低的温度分布，也即在塔内沿塔高形成一定的温度梯度。塔顶温度高，溶剂选择性好，溶解能力弱，有利于渣油中沥青的析出，保证萃取油的质量。塔底温度低，溶剂选择性差，溶解能力强，有利于溶剂从塔底沥青溶液中萃取出更多的理想物质，以提高萃取油的收率和保证沥青的质量。

(3) 萃取压力 除了正在开发的超临界流体萃取过程外，一般萃取塔内的压力应保证在操作温度下的溶剂处于液态。丙烷脱沥青时，萃取塔的压力（表）一般采用3.24～4.05MPa。

(4) 溶剂比 在一定温度条件下，丙烷对渣油中各种组分的选择溶解能力和所用溶剂比有关。当溶剂比很小时，渣油与丙烷完全互溶。逐渐增大溶剂比至一定值时，即有部分不溶物析出，溶液开始分成油相与沥青相两相。随着溶剂比的增大，析出物逐渐增加，油收率逐渐减少。但当溶剂比增加至一定值后，再增加溶剂比，油收率又缓慢地回升。脱沥青油的残炭值与溶剂比的关系也和上述脱沥青油收率与溶剂比的关系相似。因此在工业生产上，对应于一定的脱沥青油收率或残炭值，有一最佳的溶剂比值。

当采用丙烷溶剂制取润滑油原料时，一般采用（6～8）∶1（体积比）的溶剂比；当采用丁烷、戊烷或混合溶剂制取催化裂化原料时采用（4～5）∶1（体积比）的溶剂比。

(5) 大庆减压渣油丙烷脱沥青采用二段萃取时的操作条件见表39。

表39 大庆减压渣油丙烷脱沥青采用二段萃取时的操作条件

项 目	一段萃取塔	二段萃取塔
顶部温度，℃	78	68
中部温度，℃	50	55
底部温度，℃	42	47
压力(表)，MPa	4.1	2.8
总溶剂比(体积)	8∶1	

3.16. 润滑油白土精制[39,40]

残渣润滑油原料经溶剂脱沥青、溶剂精制及溶剂脱蜡后，馏分润滑油原料经溶剂精制及溶剂脱蜡后，尚残留有少量的有害物质，如胶质、沥青质、环烷酸、氧、硫、氮化物、溶剂、水分和机械杂质等。润滑油白土精制过程就是用白土吸附掉润滑油原料中的上述有害物质，从而改善润滑油成品的颜色和安定性。

60年代以来，润滑油白土精制过程逐渐被润滑油加氢补充精制过程所取代。但由于白土精制与加氢补充精制相比较，具有脱氮能力较强、精制后润滑油凝固点回升较小、粘度下降较少以及光安定性较好等优点，因此白土精制过程仍在一些润滑油生产中得到应用。

3.16.1. 过程原理

利用白土在一定条件下对润滑油原料中的沥青质和胶质等有害物质的吸附能力较大的特性，选用白土作吸附剂，对润滑油原料进行吸附，以除去其中的有害物质。

3.16.2. 白 土

白土的成分主要为SiO_2和Al_2O_3，其余为Fe_2O_3、MgO和CaO等。

天然白土的吸附活性较差。天然白土经硫酸活化处理所得的活性白土，其活性比天然白土大4～10倍，因此工业上大多采用活性白土。

活性白土的主要性能指标为粒度、游离酸含量、水分和活性度。

粒度表示白土的破碎程度。粒度越小，比表面积越大，吸附能力越强。但粒度过小的白土与油混合时呈糊状，会造成过滤困难。中国采用的白土粒度为 120 目筛，通过量不小于 90%。

游离酸含量是表示白土经硫酸活化后，碱中和与水洗程度好坏的指标。白土中的游离酸含量越低越好，否则易引起精制油的酸值增高和腐蚀不合格。

白土中的水分对其吸附能力有影响。含水量越大，吸附能力越小。但过度干燥的白土，由于结晶水的丧失，其吸附能力很小，甚至完全丧失活性。含水量为 6%～8% 的白土的吸附能力较好。这是由于在高温接触精制过程中，白土所含水分蒸发，其孔隙不再含水，从而使白土具有较好的吸附性能。此外，从白土中逸出的水蒸气也加强了油品和白土的搅拌，使油品和白土混合得好。

活性度是表示白土对极性物质吸附能力的一项重要指标，用在 20～25℃条件下，100g 白土吸附 0.1mol/L NaOH 溶液的体积，以 mL 计。

3.16.3. 原　料

润滑油白土精制的原料有二：一为经溶剂脱沥青、溶剂精制和溶剂脱蜡后的减压渣油；一为经溶剂精制和溶剂脱蜡后的润滑油馏分。

3.16.4. 工艺流程

初期润滑油白土精制装置采用固定床渗滤法，其后多数润滑油白土精制装置采用接触法。

采用固定床渗滤法时，系将润滑油原料送入装有粒状白土的渗滤罐内进行渗滤，当罐内的白土活性下降至一定程度后，将原料切换至另一渗滤罐。失效的白土先经石脑油洗涤以回收其中的原料油，再通入水蒸气以回收石脑油，然后将白土卸出，在焙烧炉内再生。再生后的白土与新鲜白土混合后反复使用。

采用接触法的润滑油白土精制工艺流程见图 51。

原料油经缓冲罐后送入白土混合罐。白土自白土地下罐用压缩风送至白土料斗，经叶轮给料器连续加入白土混合罐。原料油和白土在白土混合罐内经涡轮搅拌器搅拌混合，然后与蒸发塔底油换热后进入加热炉，加热至所需温度后进入蒸发塔。

蒸发塔在减压下操作。塔顶油气和水蒸气经冷凝冷却后流入真空罐，再流入馏出油分水罐。水从罐底排出，馏出油送出装置。蒸发塔底油与原料油换热，冷却至 130℃左右，进入自动板框过滤机进行粗滤，再经板框过滤机进行细滤，分离出废白土，所得精制油冷却至 40～50℃后送出装置。

3.16.5. 操作参数

(1) 白土用量　在保证精制深度的前提下，应尽量少用白土。如白土用量过多，除浪费白土和降低精制油收率外，还会因精制过度而将天然的抗氧化剂物质完全除掉，使油品安定性降低。此外，白土用量过多，还会增加循环泵磨损，降低过滤机过滤速度，并引起白土在加热炉管和管线内沉积，严重时甚至会使油料因加热炉管局部

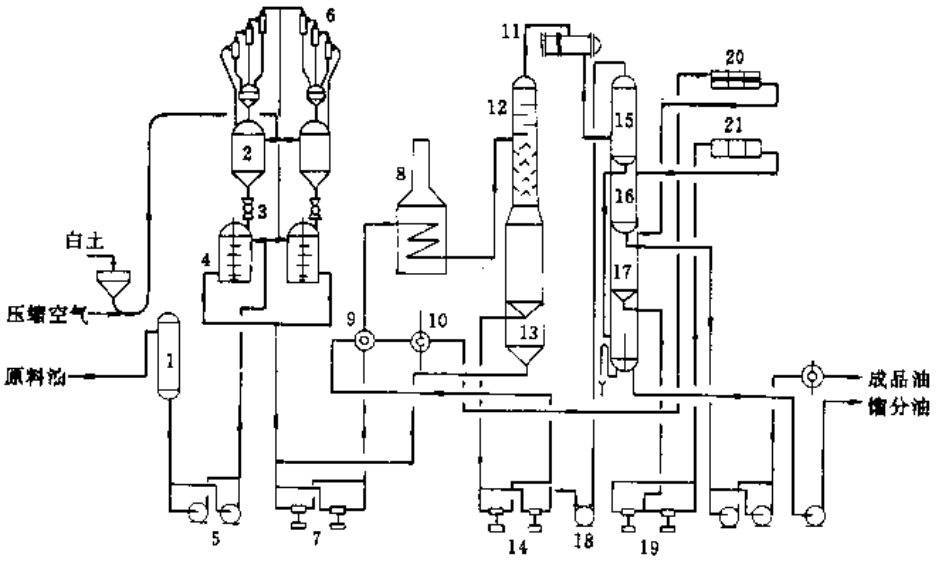


图 51　润滑油白土精制工艺流程

1—原料缓冲罐；2－白土料斗；3—叶轮给料器；4—白土混合罐；5—原料油泵；6—旋风分离器；7—加热炉进料泵；8—加热炉；9—换热器；10—冷却器；11—塔顶冷凝器；12—蒸发塔；13—扫线罐；14—蒸发塔底泵；15—真空罐；16—成品罐；17—板框进料罐；18—真空泵；19—滤机进料泵；20—自动板框过滤机；21—板框过滤机

过热而发生裂化和结焦。

加工大庆润滑油原料时，其白土用量大致为：

150 SN	2.5%
500 SN	3.0%
650 SN	3.0%
150 BS	10.0%

(2) 精制温度 白土吸附原料油中有害物质的速度与原料油的粘度有关，加热温度越高，油料的粘度越低，吸附速度就越快。在实际生产中，加热温度以油料不发生热分解为原则。由于白土夹带空气，以及混合搅拌时接触空气，为了防止油品在高温下氧化（尤其在白土的作用下），一般控制初始混合温度在80℃以下，精制反应温度一般在180～280℃之间（重质润滑油宜取温度上限）。精制反应温度如超过320℃，则由于白土的催化作用，油品易分解变质。

(3) 接触时间 接触时间系指在高温下白土与油品的接触时间，即白土与油品在蒸发塔内的停留时间。为保证白土吸附所需时间，一般接触时间为20～40min。

3.17. 润滑油加氢

加氢过程在润滑油生产中，已成为一种重要的工艺过程。

润滑油原料中的烃类，在氢压和催化剂的存在下，可发生各种反应，如多环芳烃加氢，继而开环变成少环化合物，裂化反应，异构化反应，脱硫、脱氮、脱氧反应等等，从而使润滑油原料中的一些不理想组分改变成为理想组分，提高了润滑油质量，也扩大了润滑油原料的来源。

加氢过程在润滑油生产中，有下列3种用途。

(1) 加氢补充精制 用于除去残存在润滑油料中的硫、氮、氧等杂质，以改善油品安定性和颜色，而烃类结构基本上不发生变化。

(2) 加氢改质（也有称作深度加氢精制或加氢裂化的） 除了脱除杂质外，还要使烃类结构发生变化，以改善润滑油质量。

(3) 加氢脱蜡 用于使润滑油原料中的烷烃异构或选择性裂化，以提高润滑油质量和降低凝固点。

3.17.1. 加氢补充精制

润滑油加氢补充精制，大多放在溶剂精制、溶剂脱蜡之后，作为润滑油的最终精制手段。但对一些加氢后凝固点回升较多的油品，也有将其置于溶剂脱蜡之前，以使加氢条件的选择，不受凝固点影响的制约。

润滑油加氢补充精制是一种在缓和条件下进行的加氢过程。通常采用的操作条件大致是：压力2.0～4.0MPa，温度250～300℃，空速1.0～2.5h^{-1}，氢油比50～150m^3/m^3。由于条件缓和，加氢深度浅，氢耗量很低，一般仅为原料的0.4%（重量）左右。

加氢补充精制与传统的白土精制相比，具有下列优点：

(1) 由于避免了废白土带走的损失，收率一般要高1%～4%，润滑油料的粘度越高，收率增加越多。

(2) 不存在废白土处理问题。

(3) 生产过程连续，劳动生产率高。

(4) 产品质量好，可以少用添加剂。

因此已有很多工厂的白土精制被加氢补充精制所取代。但加氢补充精制脱氮能力较差，对某些特种润滑油品，有时在加氢补充精制后还要用少量白土进行处理。

加氢补充精制用的催化剂，目前有钴-钼，镍-钼，铁-钴-钼等几种，其中以镍-钼型用得较多。

润滑油加氢补充精制的典型流程见图52。

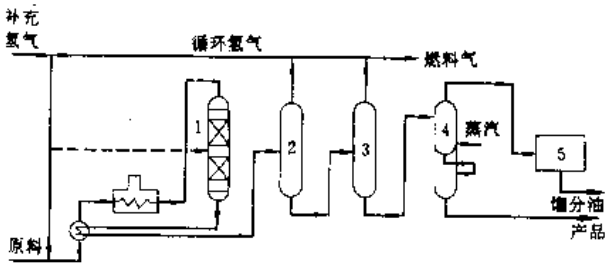


图52 润滑油加氢精制典型工艺流程图
1—反应器；2—高压分离器；3—低压分离器；4—减压汽提/干燥塔；5—真空系统

3.17.2. 加氢改质

润滑油加氢改质是指能够较大幅度改变润滑油原料中烃类结构的加氢过程，这种加氢过程要采用比较苛刻的条件，使原料除了发生脱硫、脱氮和芳烃饱和等化学反应外，还有相当数量的开环，脱烷基，异构化和裂化反应，使加氢生成油中芳烃含量降低，环烷烃和烷烃含量增加，从而大大提高润滑油的粘度指数，采用这种过程可以从劣质原料生产优质润滑油，例如从粘度指数低至25的馏分油，也可以生产粘度指数高达125的产品，因此减少了润滑油生产受原料质量的限制。

润滑油加氢改质的典型工艺流程见图53，其操作条件大致为：压力15.0～25.0MPa，温度380～420℃，空速0.5～1.5h^{-1}，氢油比800～1200m^3/m^3，由于有较多的芳烃饱和裂化反应，氢耗量较大，约为2%～3%。

润滑油加氢改质的原料可以用重馏分油，也可用经脱沥青后的减压渣油。所得到的产品，一般还要经脱蜡后才能成为基础油。

加氢改质过程的优点可归纳为：

(1) 润滑油原料不受原油油源的限制。

(2) 产品的粘温性能好，粘度指数可以超过130。

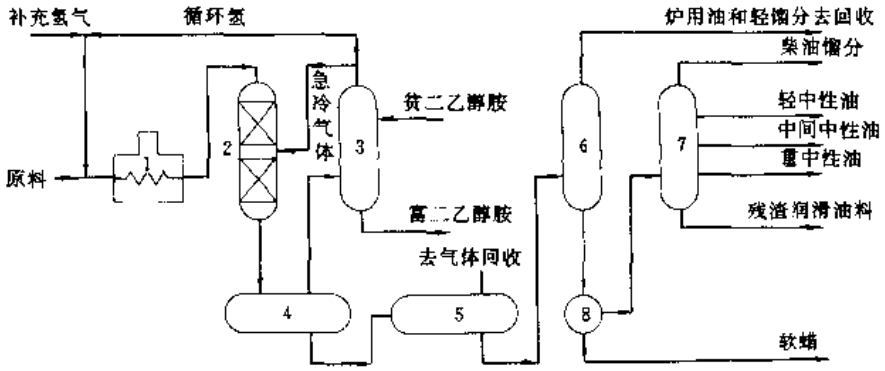


图 53　润滑油加氢改质典型流程图

1—加热炉；2—反应器；3—吸收塔；4—高压分离器；5—低压分离器；6—汽提塔；7—分馏塔；8—脱蜡设备

(3) 产品收率高。

(4) 产品对添加剂的感受性好。

加氢改质润滑油产品的缺点是光安定性不好，在氧存在下经日光照射，容易变色和产生沉淀。解决的途径有：添加抗紫外光添加剂，增加后处理措施如糠醛抽提，白土吸附或后加氢，与溶剂精制润滑油调和等。

3.17.3.　加氢脱蜡（催化脱蜡）

润滑油加氢脱蜡是 70 年代后期发展的一种新工艺。采用这种工艺生产的润滑油倾点低（可低至－40℃）、质量好，而且收率高，因此逐渐受到重视。

加氢脱蜡根据所用催化剂不同可分为两种不同类型，一种以加氢异构化反应为主，另一种以选择性裂化为主，当然，这两种反应不能截然分开。

以加氢异构化反应为主的加氢脱蜡，采用含有贵金属（如 Pt）的催化剂，因硫、氮等易使贵金属中毒。所以对进料中的氮含量要求≤2mg/kg，硫含量要求≤10mg/kg。对含氮高的原料，要先加氢脱氮。

异构加氢脱蜡的工艺流程，以雪弗龙（Chevron）公司的异构脱蜡工艺为例，见图 54。

异构加氢脱蜡的操作条件大致为压力 7～20MPa，

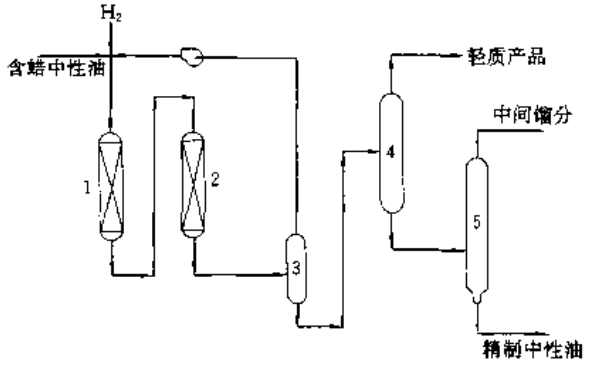


图 54　雪弗龙公司异构脱蜡工艺流程

1—异构脱蜡反应器；2—加氢精制反应器；3—气液分离器；4—常压蒸馏塔；5—减压蒸馏塔

温度 300～430℃，空速 0.5～1.5h^{-1}，具体决定于原料蜡含量及产品粘度指数要求。

选择性裂化型加氢脱蜡通常采用以沸石为担体的催化剂，利用沸石均匀的孔结构和特殊的吸附性能，只让正构烷烃和带短侧链的异构烷烃进入孔内与高活性的催化中心接触而发生裂化反应。常用的沸石有丝光沸石和 ZSM-5。这种过程的工艺流程，以莫比尔（Mobil）公司的 MLDW 工艺为例，见图 55。

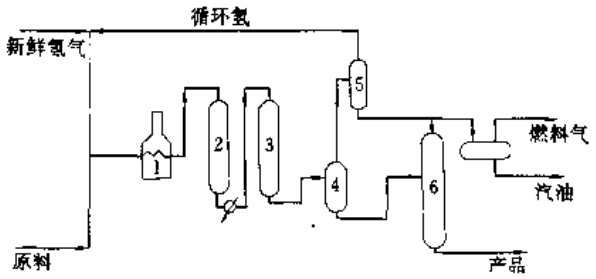


图 55　莫比尔公司 MLDW 工艺流程图

1—加热炉；2—降凝反应器；3－精制反应器；4—高温闪蒸塔；5—低温闪蒸塔；6—分馏塔

MLDW 的操作条件大致为：压力 1.5～5.5MPa，温度 280～360℃，空速 0.5～3h^{-1}。

加氢脱蜡在润滑油生产过程中的应用，可以有几种不同方案，如采用先浅度溶剂脱蜡，再加氢脱蜡。或全部采用加氢脱蜡代替溶剂脱蜡等。在原料含蜡量高并需要同时生产润滑油和石蜡时，可采用图 56 所示流程。

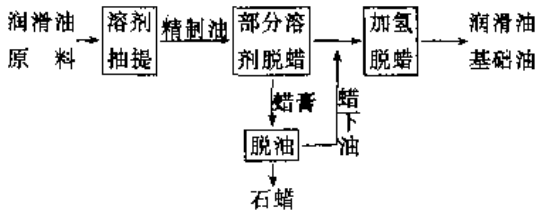


图 56　含蜡高原料产润滑油和石蜡的示意流程

3.18. 炼厂气脱硫

含硫原油二次加工过程中产生的气体，一般都含有硫化氢等硫化物，不管是作为燃料使用还是作为石油化工的原料，都需要先进行脱硫。

气体脱硫方法，基本上可分为两大类：一类为干法脱硫，即是将气体通过氧化锌、活性炭、沸石等固体吸附剂以除去气体中的硫化物，常用于硫化物含量较低和脱除率要求高的场合；一类是湿法脱硫，即是用液体吸收剂除去气体中的硫化物，在炼厂中常用的吸收剂是醇胺类溶液，如一乙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺等。

醇胺法脱硫是一种典型的吸收-解吸反应过程，其典型工艺流程见图57。

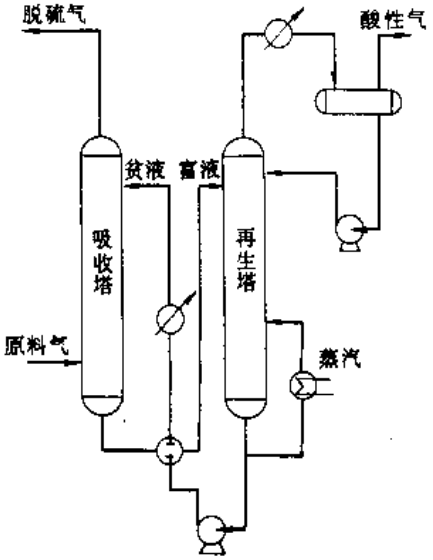


图57 醇胺法脱硫工艺流程图

醇胺水溶液从吸收塔顶部进入，在塔内与气体逆相接触，吸收气体中的硫化氢，二氧化碳和其他含硫杂质。吸收塔底的醇胺溶液（富液）经换热升温后进入再生塔内借助塔底的重沸器加热解吸，使溶液再生，再生后的醇胺溶液（贫液）经换热、冷却后，返回吸收塔循环使用，再生塔顶的酸性气体经冷凝，分液后送硫回收装置回收硫黄。对一些大型脱硫装置，溶剂循环量大，为降低蒸汽消耗，也有采用“分流法”流程的，即由再生塔中部抽出一股未完全解吸的半贫液，经换热、冷却后进入吸收塔中部，再生塔底的贫液则进入吸收塔上部，此种流程虽可节约能量，但投资大，操作控制较复杂。

醇胺法脱硫的主要反应如下。

对硫化氢

$$2RNH_2+H_2S \rightleftharpoons (RNH_3)_2S$$
$$(RNH_3)_2S+H_2S \rightleftharpoons 2RNH_3HS$$

对二氧化碳

$$2RNH_2+CO_2+H_2O \rightleftharpoons (RNH_3)_2CO_3$$
$$(RNH_3)_2CO_3+CO_2+H_2O \rightleftharpoons 2RNH_3HCO_3$$

上述反应皆为可逆反应，在较低温度（20～40℃）下，反应向右进行（即吸收）；在较高温度（>105℃）下，反应向左进行（即解吸）。

醇胺溶液具有使用范围广，吸收能力强，化学稳定性好，容易再生，价廉易得等优点，因而在炼厂中得到广泛应用。一乙醇胺可与羰基硫（COS）、二硫化碳（CS_2）等反应生成不能在再生过程中分解的固体产物，因此在含上述物质较多的炼厂气中宜选用二乙醇胺溶液作为吸收剂。

醇胺法脱硫的主要操作参数如下。

（1）溶液浓度：一乙醇胺溶液浓度控制在15%～20%（重量）；二乙醇胺则控制在20%～25%（重量）。

（2）酸气负荷：一般控制在0.35～0.4mol酸性气/mol胺。

（3）吸收条件：原料气体进吸收塔温度一般控制在40℃以下，贫液进塔温度控制比原料气高5℃左右。吸收塔压力取决于原料气压力和净化后气体输送的压力。

（4）再生条件：再生塔底温度一般控制在110～120℃。温度超过127℃，会大大加速醇胺的降解和引起系统的严重腐蚀。再生塔顶压力通常取决于下游硫黄回收装置对酸性气压力的要求。

醇胺溶液的“发泡”，是醇胺法脱硫过程中常遇到的问题，溶剂“发泡”会使处理量下降，净化度达不到要求，溶剂损失显著增加。引起“发泡”的主要原因是溶剂中含有悬浮的固体、烃类、胺的降解产物等杂质。采取过滤和胺液“复活”措施是减轻“发泡”的有效手段。用消泡剂也可控制泡沫的生成，但不能根本解决“发泡”问题。

3.19. 气体分馏

在炼厂的各个装置中，催化裂化、热裂化、加氢裂化、催化重整、焦化等均副产大量气体，其中催化裂化是炼厂中最主要的产气装置。

炼厂气体中除含有氢气、低分子烷烃（C_1～C_4）外，还含有C_2～C_4低分子烯烃，是生产高辛烷值汽油组分和各种石油化工产品的重要原料。炼厂气的加工和利用，已成为提高炼厂经济效益和综合利用石油资源的重要一环。

炼厂气中进一步加工利用的组分主要是C_3、C_4烯烃和烷烃。一般先将炼厂气经过吸收-稳定，使其分为干气（主要为C_1、C_2组分）和液态烃（主要为C_3、C_4组分）。然后根据后续加工过程的特点和要求，将液化气进行分离得到单体烃或气体烃馏分。例如用其中的丙烯生产聚丙烯时，丙烯的纯度要求大于99.5%；用异丁烷和丁烯生产烷基化油时，则只要求分出丁烷-丁烯馏分。这一任

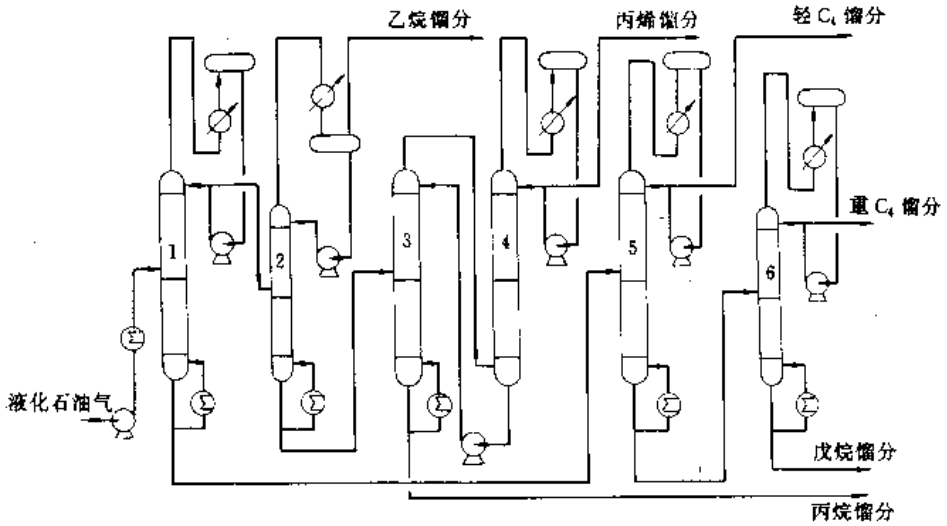
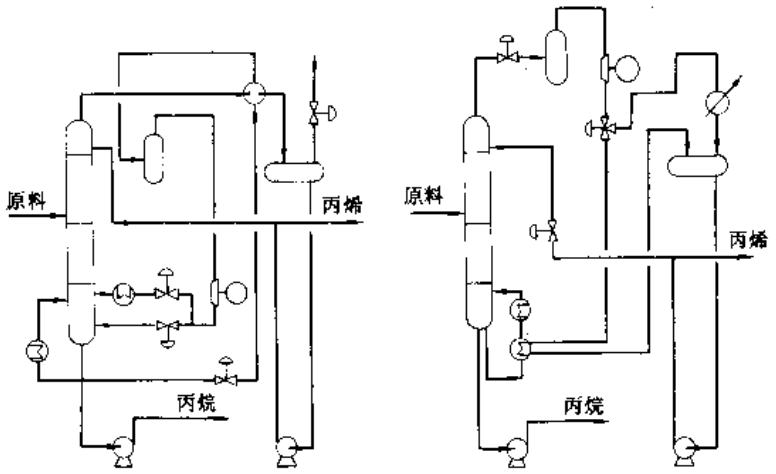


图 58　气体分馏装置典型流程图

1—脱丙烷塔；2—脱乙烷塔；3—脱丙烯塔（下段）；4—脱丙烯塔（上段）；5—脱异丁烷塔；6—脱戊烷塔



a. 以塔底产品为工质　　b. 以塔顶产品为工质

图 59　热泵流程图

务通常是通过气体分馏装置来完成的，一般采用常规精馏方法将液态烃切割成各种合乎要求的馏分。

气体分馏流程方案的选择，与原料组成密切相关。在满足分离要求的前提下，工艺流程应尽量使能耗和设备投资最低。最优流程需通过多方案的工艺计算才能确定。

下列原则可作为粗选流程方案时的参考：

(1) 使分离最难分离组分塔的进料减到最少。

(2) 尽量使塔顶和塔底的产品量相接近。

(3) 尽量减少易聚合组分的加热次数。

(4) 使进入系统中所有塔的总热量为最小。

一种典型的气体分馏流程见图 58。

应用热泵技术，可使气体分馏装置节约能量，热泵适宜用于塔底温度和塔顶温度差值较小的分馏塔，例如用于丙烷-丙烯分馏塔，应用热泵的典型流程见图 59。

3.20. 烷基化

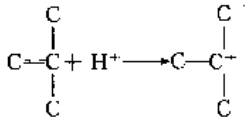
一个烯烃分子和一个烷烃分子或一个芳烃分子结合的过程叫做烷基化。石油炼制工业中的烷基化，一般是指 C_3、C_4、C_5 烯烃和异丁烷在酸性催化剂的作用下反应生成高辛烷值烷基化油的过程。工业上普遍采用的有硫酸法烷基化和氢氟酸法烷基化两种工艺。

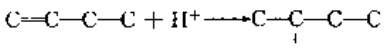
第一套硫酸法烷基化装置于 1938 年建在美国的 Baytown 炼油厂；第一套氢氟酸法烷基化装置于 1942 年建在美国的 Borger 炼厂。这两种工艺方法都已有 50 年以上的历史。由于在工艺上各具特点，且在工艺过程的投资、操作费用、产品收率和质量等方面都十分接近，因此，两种方法能长期共存，被广泛采用。据统计，全世界建有氢氟酸烷基化装置 103 套，硫酸法烷基化装置 73 套[41]。

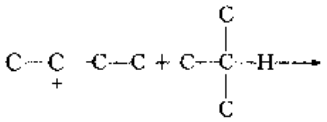
3.20.1. 反应机理[42]

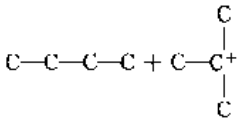
许多研究工作者对硫酸法和氢氟酸法烷基化的反应机理做了大量的研究工作。所有这些理论都是以正碳离子的链反应机理为基础的，它包括下列各类反应。

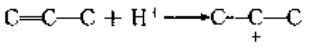
(1) 链引发反应 链引发反应是指在催化剂的存在下（HF或H_2SO_4），质子（H^+）加到烯烃分子上生成正碳离子的过程。在异丁烷烷基化反应中，只有叔丁基正碳离子才能起到载链作用，使烷基化反应得以连锁地进行下去。其反应式如下：

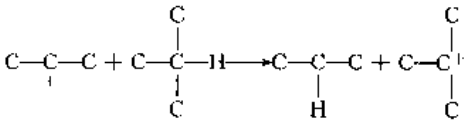

(15)


(16)



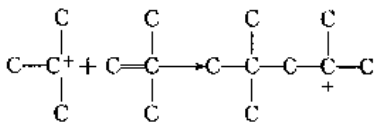

(16a)

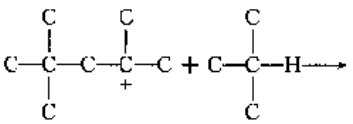

(17)

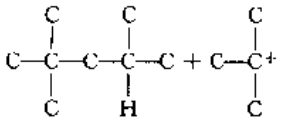

(17a)

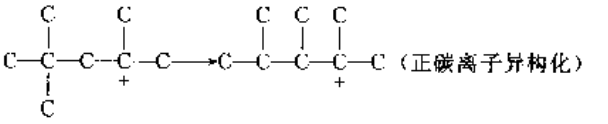
由反应式可见，只有异丁烯和异丁烷的烷基化反应才能直接生成能载链的叔丁基正碳离子（式15），而对正丁烯和丙烯则都要经过两个步骤，即链引发和氢离子转移［式（16）、（16a）和式（17）、（17a）］。

(2) 链增长反应 一个叔丁基正碳离子和一个烯烃分子加成反应生成一个较大的正碳离子，然后这个较大的正碳离子或者直接与从异丁烷分子上转移过来的氢离子结合，或者经受异构化反应后再与异丁烷分子上转移过来的氢离子结合，生成一个分子的异构烷烃和一个叔丁基正碳离子。其反应式如下：

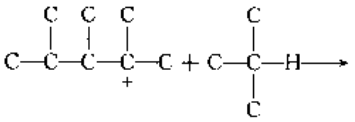

(18)

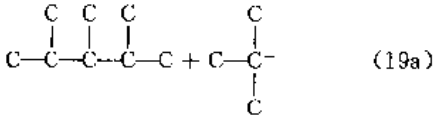



(18a)

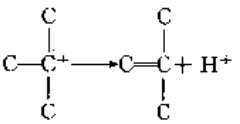

(正碳离子异构化)

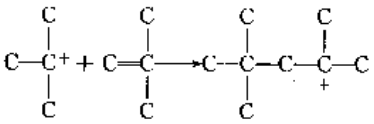
(19)

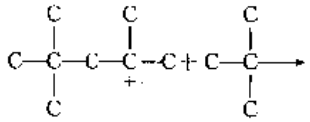


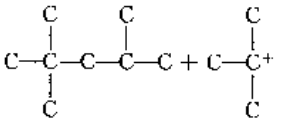

(19a)

(3) 链终止反应 链终止反应时，有两个正碳离子被消耗，只有一个被再生。其反应式如下：


(20)

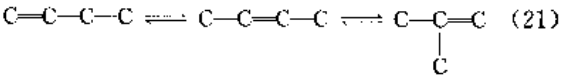

(20a)




(20b)

链终止反应时，主要生成2,2,4-三甲基戊烷，这种烷基化油的分子比较稳定，不易被异构化。

(4) 异构化反应

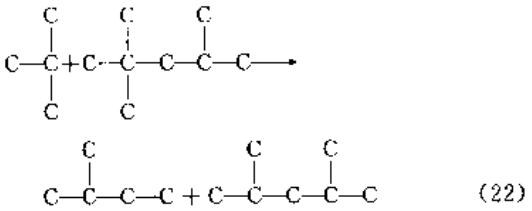

(21)

1-丁烯 2-丁烯 异丁烯

在丁烯-异丁烷的烷基化反应过程中，烯烃异构化的作用很重要。因为在烷基化反应的温度条件下，热力学平衡有利于1-丁烯异构化为2-丁烯和异丁烯，可减少低辛烷值的二甲基己烷（RON 55～76）的生成，增加高辛烷值的三甲基戊烷（RON 100～109）的生成。

(5) 聚合反应 几个烯烃和一个异丁烷分子反应会生成不希望要的较重的高沸点油。保持适宜的反应条件，如：良好的传质、高的烷/烯比、适宜的催化剂活性等可以减少聚合反应的发生。

(6) 歧化反应 歧化反应可以使较大的聚合物生成不同分子量的分裂生成物，如：异戊烷、异己烷、异庚烷等。反应举例如下：

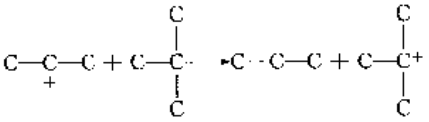


(22)

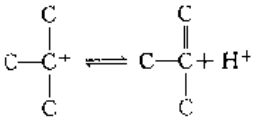
(7) 氢转移反应　用丙烯做原料时，这个反应最明显。这个反应也是借助正碳离子反应机理进行的。最终产品为丙烷和 2,2,4-三甲基戊烷。其反应式如下：



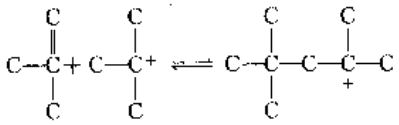
(23)



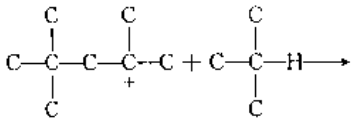
(23a)

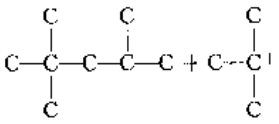


(23b)



(23c)





(23d)

氢转移总的反应为：

$$C_3H_6+2i\text{-}C_4H_{10}\longrightarrow C_3H_8+i\text{-}C_8H_{18} \qquad (23e)$$

3.20.2.　主要工艺参数

烷基化反应中最重要的工艺参数是反应温度、酸强度、异丁烷浓度和烯烃的反应时间。

(1) 温度　烷基化过程是放热反应。丙烯、丁烯、戊烯和异丁烷反应时的反应热如下[43]：

	kJ/kg(kcal/kg)烷基化油
丙烯-异丁烷	816(195)
丁烯-异丁烷	732(175)
戊烯-异丁烷	582(139)

所以低温对烷基化反应是有利的。但是，如果反应温度过低，由于异丁烷在酸中的溶解度下降、酸的粘度上升，会造成异丁烷和烯烃的混合不好和酸烃乳化液分离困难，从而影响烷基化油的质量。

反应温度对于硫酸法比对氢氟酸法有更大的影响。硫酸法烷基化的反应温度从 −3.9℃提高到 13℃时，产品的辛烷值降低 1～3 个单位；对于氢氟酸烷基化，反应温度从 15.6℃改变到 51.7℃时，产品的辛烷值下降 3 个单位。

通常，硫酸法烷基化的反应温度为 4～10℃；氢氟酸法为 21～40℃。

(2) 酸强度　在反应过程中，酸会被反应过程中生成的水以及烃类副产物(如硫酸酯、酸溶性油等)所污染，使酸的活性下降。反应器内混合越差，所需的酸强度越高。在硫酸法中，当酸强度从 89%（重量）提高到 93%（重量），烷基化油的质量可以提高 1～2 个单位辛烷值。硫酸法烷基化所用的新酸浓度一般为 98%，排出废酸的浓度约为 88%～90%。当乳化液中硫酸浓度为 95%～96%时，烷基化油的辛烷值最高。

在氢氟酸烷基化中循环酸的浓度一般控制在85%～90%（重量）。在此范围内烷基化油的辛烷值最高。酸浓度过高，对反应不利，因为高浓度酸是没有活性的。

这里应特别指出循环酸中水对活性的影响。Albright 等人发现[44]：硫酸中的水含量对丁烯-异丁烷烷基化油的质量和收率有很大的影响。他们认为硫酸中的水含量可以控制催化剂相中的离子化程度和氢转移的速度。对氢氟酸也有相同的影响。另外，水还可以降低酸的粘度和表面张力，有利于酸和烃的接触。但是水又会使异丁烷在酸中的溶解度降低，对烷基化反应不利；水含量多还会引起设备腐蚀。据测定：在氢氟酸烷基化中，当水含量由 0.5%增加到 1.5%～2.0%时，烷基化油的辛烷值可以增加 1.0～1.5 个单位[45]。下面一组数据表明在氢氟酸烷基化中水对烷基化油组成的影响（见表 40）。

表 40　水对烷基化油组成的影响[46]

原料组成，液%(不计烷烃)：丙烯 42.5，丁烯 57.2，戊烯 0.3

循环 HF 中水含量，%(重量)	烷基化油组成，%(重量)				
	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9^-
0.25	10.39	4.94	17.76	48.75	18.16
0.43	5.51	3.83	19.43	58.30	12.87
0.6	4.57	2.89	19.16	60.60	12.79
0.9	3.62	2.63	24.29	60.39	9.07
1.4	2.89	2.35	23.29	62.83	8.63
2.0	3.51	2.54	26.35	60.10	7.50
2.8	3.72	2.88	25.48	61.43	6.49
4.4	4.28	3.44	28.40	56.56	7.32

由上表可见：当水含量为 1.4%时，C_8 含量最高；当水含量为 2.8%时，烷基化油的质量最好，这是由于 C_9^+ 的辛烷值很低(RON＋360)，对烷基化油的质量有很大的影响。一般认为，C_9^+ 是由于在氢离子转移前烯烃的过量聚合引起的，其分子量约为 178～196。因此，水对氢氟

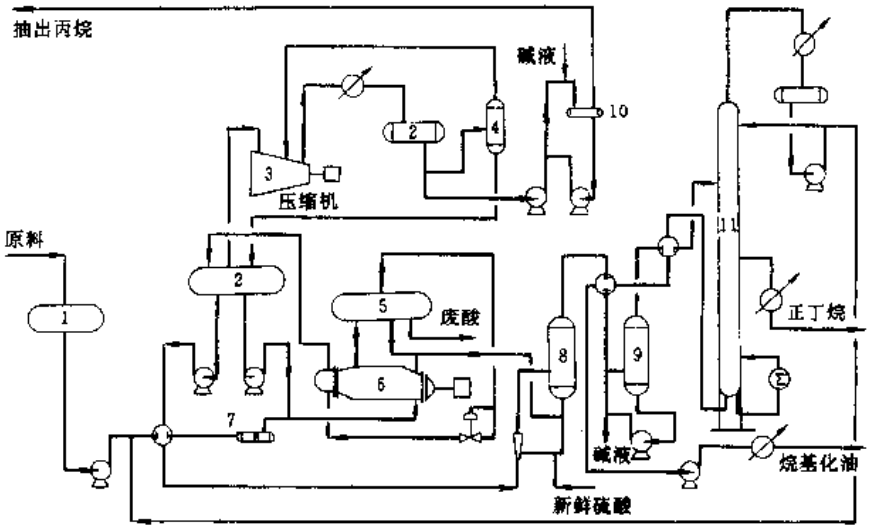


图 60 斯特拉科式硫酸烷基化工艺流程图(卧式反应器,流出物致冷)
1—缓冲罐;2—闪蒸罐(1);3—压缩机;4—闪蒸罐 2;5—酸沉降器;6—反应器;
7—脱水器;8—酸洗罐;9,10—碱洗罐;11—脱异丁烷塔

酸烷基化催化剂的影响似乎是由于水可以减慢聚合反应而使 C_8^+ 减少。

从提高烷基化油的质量和收率以及控制设备的腐蚀率综合考虑,在氢氟酸烷基化过程中,循环酸中的水含量最好控制在 1.0%～1.5%之间。

(3) 异丁烷浓度 在烷基化反应中,通常用异丁烷与烯烃之比来表示异丁烷的浓度。这是烷基化反应中的最重要控制参数。烯烃浓度高时,容易产生烯烃的聚合物,然后与异丁烷反应生成质量不好的烷基化油。当烯烃的浓度低时,烯烃本身的聚合反应很慢,只能与异丁烷反应生成需要的烷基化油。所以提高烷/烯比可以增加单位烯烃原料的烷基化油收率,提高烷基化油的质量(辛烷值)、减少副产物的生成。

烷/烯比在硫酸法中一般取(7～9):1,在氢氟酸法中一般取(12～16):1。

(4) 反应时间 反应时间是指新鲜原料和循环异丁烷在反应器内的停留时间。反应时间的长短决定于相的混合强度和其他过程参数。对于硫酸法,一般为 20～30min;而对氢氟酸法,则由于相间传质快,反应时间一般只需要几十秒钟。

3.20.3. 烷基化生产工艺及其比较

(1) 硫酸法烷基化 硫酸法烷基化的示意流程图和反应器示意图分别见图 60 和图 61[47]。

硫酸法烷基化的工艺特点是:从反应器出来的乳化液在沉降器中进行酸烃分离,酸循环使用。烃相通过背压控制阀进行闪蒸,并作为反应器盘管中的致冷剂,吸走反应热,从而使液体的温度下降到－6℃左右。闪蒸气经分离后进入压缩机。由于异丁烷在硫酸中的溶解度很低,故在反应器头部设置有机械搅拌器。

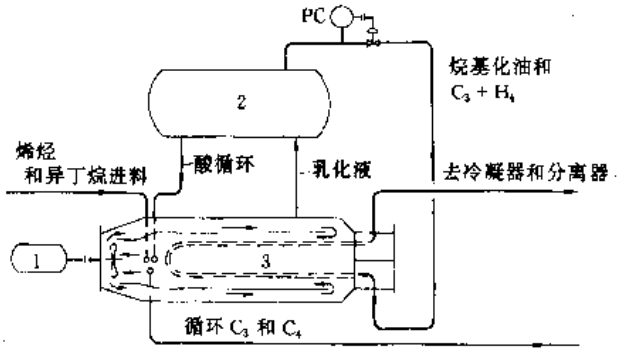


图 61 斯特拉科反应器
1 混合器驱动机;2—沉降器;3—管束

(2) 氢氟酸法烷基化 以菲利浦斯氢氟酸法烷基化为例,其示意流程图和反应系统示意图见图 62 和图 63。

菲利浦斯氢氟酸法烷基化的工艺特点是:反应器、沉降器和冷却器是一组设备。反应在提升管反应器中进行。酸和烃在沉降器中分离后,酸靠密度差通过冷却器进行循环,在反应立管的入口处与被喷嘴喷散的烃进料会合进行反应。

(3) 两种烷基化技术的比较

a. 投资比较 根据 Pace 工程化学系统咨询公司的计算,两种烷基化工艺技术的投资比较见表 41。

由表 41 可见:两种烷基化方法在投资上不相上下。硫酸法烷基化装置中反应器和压缩机的造价较高;而氢氟酸法需选用部分蒙乃尔合金设备,且对产品的干燥、产

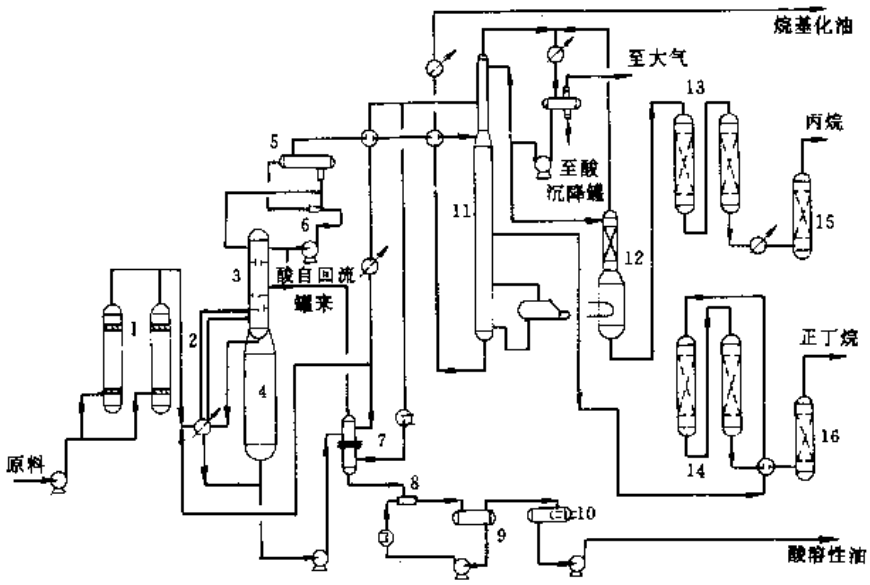


图 62　非利浦斯氢氟酸烷基化工艺流程图

1—进料干燥器；2—反应器；3—酸沉降罐；4—酸贮罐；5—酸再接触器；6　酸喷射混合器；7—酸再生塔；
8—酸溶性油混合器；9—酸溶性油碱洗罐；10—酸溶性油贮罐；11　主分馏塔；12　丙烷汽提塔；
13—丙烷脱氟器；14—丁烷脱氟器；
15—丙烷 KOH 处理器；16—丁烷 KOH 处理器

品处理、氢氟酸再生及毒性防护等投资费用也较大。

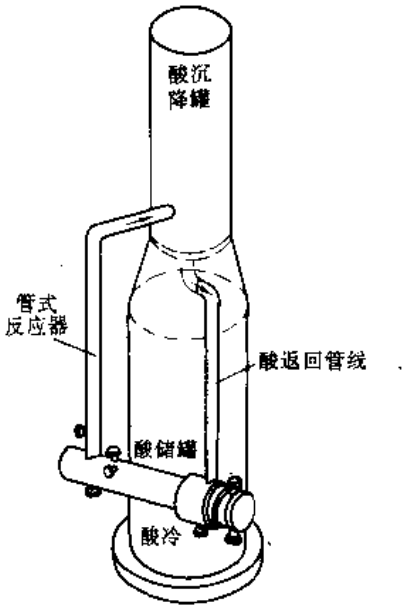


图 63　反应器、沉降器、酸储罐
和酸冷却器组合图

b. 操作费用比较　两种烷基化技术的操作费用比较见表 42[68]。硫酸法工艺的规模为 128kt/a，氢氟酸法工艺的规模为 129kt/a。装置进料量为 152kt/a，进料重量

表 41　两种烷基化技术的投资比较

装置规模，kt/a	投资，百万美元	
	硫酸法	氢氟酸法
200	14.9	14.5
300	18.8	18.2

组成为：丙烷 4.3%、丙烯 5.0%、异丁烷 42.1%、正丁烷 13.5%、丁烯 34.3%、异戊烷 0.8%。

由表 42 可见：对每吨烷基化油，硫酸法的净操作费用为 29.38 美元，氢氟酸法为 31.91 美元。这是由于氢氟酸法采用较高的烷/烯比［(13～15)：1］，而硫酸法仅为(7～9)：1，使前者的产品分馏成本增大。

由表可见，无论从投资和操作费用看，两种方法都差别不大。但是对于一个给定的炼厂来说，最适宜的烷基化过程的选择主要取决于经济性和安全性。

就酸耗而言，烷基化油硫酸法耗酸 70～80kg/t 烷基化油，而氢氟酸法仅消耗 0.5～0.8kg/t 油。在氢氟酸烷基化装置内，设置有酸再生塔，氢氟酸可以就地再生，因此，只需补充少量新酸；而对硫酸法烷基化装置，炼厂与生产硫酸的工厂和处理废酸的工厂之间的距离就十分重要，如距离过远，势将增加新酸的运输费和大量废酸的处理费，使硫酸法在经济上失去吸引力。

表 42 两种烷基化技术的操作费用比较

项目	斯特拉科硫酸法		菲利浦斯氢氟酸法	
	消耗	美元/t	消耗	美元/t
公用设施				
蒸汽 P—4.12MPa,kg/h	7127	9.25		
P—1.03MPa,kg/h	2678	2.34	2400	2.07
P—0.343MPa,kg/h	2134	1.8		
冷却水,m^3/min	17	1.35	21	1.62
电力,kW·h	1620	7.46	450	2.07
燃料,MJ/h			49455	25.43
小 计		22.2		31.19
化学品				
硫酸,t/d	30.3	6.91		
氢氟酸,t/d			0.18	0.63
当量碱,kg/d	159	0.27	41	0.09
合 计		29.38		31.91

就安全角度而言,氢氟酸是剧毒化学品,常压下的沸点为19.4℃,而氢氟酸法的反应温度约为40℃,所以对带酸设备和所谓的酸区必需在设计上要有严格的安全措施,以防万一发生泄漏时有酸雾逸出造成损害。除美国环保部门严格限制氢氟酸法的使用以外,在全世界其他的国家的新建项目中,两项工艺的采用仍基本上保持原有的比例。

c. 产品质量的比较 不同烯烃原料用硫酸法或氢氟酸法烷基化时所得的产品质量也有所不同,参见表43。

由表43可见:硫酸法烷基化1-丁烯和2-丁烯反应所得产品的辛烷值比氢氟酸法高,原因是1-丁烯在氢氟酸法烷基化中生成二甲基戊烷量少(RON 100~109)而生成二甲基己烷(RON 55~76)量多;在2-丁烯反应中,氢氟酸法生成2,2,4-三甲基戊烷(RON 100)量虽然高,但硫酸法生成的烷基化油中2,3,3-和2,3,4-三甲基戊烷(RON分别为106.1和102.7)高,所以硫酸法有一定的优势。在异丁烯反应中,氢氟酸法生成的2,2,4-三甲基戊烷比硫酸法多,因此,前者的辛烷值高。

所以,从降低酸耗和提高烷基化油辛烷值的角度出发,当上游有MTBE装置时,烷基化装置宜采用硫酸法;而对于有丙烯参与的混合烯烃或上游没有MTBE装置的混合烯烃烷基化,则采用氢氟酸法比较有利。

3.21. 醚 化

3.21.1. 叔烷基醚——理想的汽油高辛烷值调和组分

烷基铅本来是最经济的汽油抗爆添加剂,但是由于使用加铅汽油时,在排放的尾气中带有很细的铅粒而对人体有害;另外,为了减少大气中烃类、CO和NO_x的污染,在汽车上装有催化转化器,而铅会使转化器中的铂金属催化剂中毒。因此,许多国家都在推行使用高辛烷值无铅汽油。

从环保需要出发,美国洁净空气法修正案规定了两种汽油:含氧汽油(oxyfuel)和新配方汽油(RFG)。规定要求从1992年11月1日起对美国41个CO超标地区在冬季应使用含氧不小于2.7%(重量)的含氧汽油;规定又要求从1995年1月1日起对美国9个臭氧严重超标地区(其汽油用量约占美国全国汽油用量的25%)全年实行含氧量最少为2.0%(重量)的新配方汽油(其他还有对苯、蒸汽压、硫、烯烃和ASTM 90%馏出温度等的要求)[49]。据美国环保局(EPA)的资料:当汽油中加入2.0%(重量)的氧,并使里德蒸汽压降低0.004MPa(0.6psi)时,可使有机挥发物的排放量减少15%。

叔烷基醚(甲基叔丁基醚MTBE、乙基叔丁基醚ETBG、甲基叔戊基醚TAME)不但具有调和辛烷值高、蒸汽压低的特点,并且是氧的载体和有较低的大气活性,能显著减少CO和未燃烧烃类的排放,是理想的汽油调和组分。

(1) 叔烷基醚的调和特性 含氧化合物的调和特性见表44[50]。

从表44可见:虽然所有的含氧化合物都能减少汽车尾气中的CO和未燃烧烃类的排放量,但是叔烷基醚的调和特性比其他含氧物好,例如:甲醇和乙醇的调和蒸汽压太高,很难满足汽油规格0.062MPa(9 psig)的要求,而MTBE、ETBE和TAME等叔烷基醚不但调和辛烷值高,而且调和蒸汽压较低。

(2) 叔烷基醚的大气活性 大气活性系指与羟基气相光化学反应生成臭氧的能力。叔烷基醚的大气活性见表45[50]。

表 43 不同烯烃烷基化产品的辛烷值[48]

项目	1-丁烯		2-丁烯		异丁烯		丙烯		戊烯	
	HF	H_2SO_4	HF	H_2SO_4	HF	H_2SO_4	HF	H_2SO_4	HF	H_2SO_4
RON	94~95	98~99.6	97~98	98~99	94~95	90~91	91~93	89~92	91~92	92~93
MON	91~92	94~95	93~94	94~95	90~91	88~89	89~91	88~90	90	91

表 44　含氧化合物的调和特性

化合物	沸点 ℃	调和蒸气压 MPa (psi)	调和辛烷值 (R+M)/2	氧含量 %(重量)	调和量 %(体积)	调和量 O_2%(重量)
醇类						
甲醇	64	0.414 (60)	120	50		
乙醇	78	0.124 (18)	115	35	10	3.7
叔丁醇(汽油级)	83	0.083 (12)	100	21	16	3.7
醚类						
MTBE	55	0.055 (8)	110	18	15	2.7
ETBE	72	0.028 (4)	111	16	13	2.0
TAME	86	0.007 (1)	106	16	13	2.0

表 45　大气活性

(汽油和排放尾气中的挥发性排放物)

化合物	大气活性①	调和蒸汽压 MPa	调和蒸汽压 (psi)
甲醇	1.0	0.414	(60.0)
叔丁醇	1.1	0.069	(10.0)
丙烷	1.2	1.310	(190.0)
苯	1.3	0.022	(3.2)
异丁烷	2.5	0.517	(75.0)
MTBE	2.6	0.055	(8.0)
正丁烷	2.7	0.379	(55.0)
乙醇	3.4	0.124	(18.0)
异戊烷	3.6	0.145	(21.0)
正戊烷	5.0	0.110	(16.0)
异己烷	5.0	0.047	(6.8)
正己烷	5.6	0.034	(5.0)
甲苯	6.4	0.007	(1.0)
正庚烷	7.3	0.011	(1.6)
TAME	7.9	0.010	(1.5)
乙烯	8.0	1.723	(250.0)
ETBE	8.1	0.028	(4.0)
对二甲苯	11.0	0.002	(0.3)
甲醛	11.0	0.414	(60.0)
丙烯	17.0	1.558	(226.0)
间二甲苯	23.0	0.002	(0.3)
1-戊烯	30.0	0.134	(19.5)
1-丁烯	30.0	0.448	(65.0)
3-甲基-1-丁烯	32.0	0.186	(27.0)
1-己烯	36.0	0.041	(6.0)
异丁烯	55.0	0.455	(66.0)
1-丁烯	55.0	0.338	(49.0)
2-戊烯	58.0	0.107	(15.5)
2-甲基-1-丁烯	70.0	0.131	(19.0)
2-甲基-2-丁烯	85.0	0.103	(15.0)

① 化学反应常数　$Kx10^{12}$,$cm^3/(mol \cdot s)$。

由表 45 可见：汽油中的挥发性烯烃是大气活性最高的组分，它能促进臭氧的生成。如果能把这些轻烯烃转化成为醚类含氧化合物，则一方面降低了汽油中的烯烃含量、减少了大气中臭氧的生成，另一方面又降低了汽油的里德蒸气压。由于这些醚类化合物具有较高的辛烷值，它的加入，可以使汽油的辛烷值得以提高。

(3) 叔烷基醚的调和辛烷值　各种组分的调和辛烷值见表 46[51]。

表 46　典型的调和辛烷值①

组分	(R+M)/2	研究法	马达法
MTBE	110	119	101
甲苯	106	115	96
催化裂化汽油	86	93	79
重整汽油(95 RON)	90	95	85
C_4 烷基化油	93	93	91
C_3 烷基化油	90	91	89
正丁烷	92	93	91
异构化油	82	83	81
迭合汽油	90	97	84

① 基础燃料：(R+M)/2=87 的无铅汽油。

从表 44 和表 45 可见，叔烷基醚具有很高的调和辛烷值。特别对提高标志着汽油在加速时的爆震性能的前端辛烷值 (R100℃ON) 更为明显，见图 64[52]。

(4) 叔烷基醚对减少大气污染排放量的试验　美国汽车工程师协会曾以 MTBE 和 ETBE 作为新配方汽油的调和组分做过排放试验，证明：当汽油中加有 2%（重量）氧，可使 CO 和烃类的平均排放量分别减少 10%～20%和 5%～10%[53]。

关于使用 TAME 和更重的醚类与单独使用 MTBE 时对排放量影响的试验比较见表 47，表中 6%（体积）TAME 和更重醚类以 6%（体积）TAME 表示。

由表 47 可见，掺 TAME 和更重醚类的燃料与只含 MTBE 的燃料的排放结果基本相同。

表47 恒速排放试验[53]

排放量 g/km	速度 km/h	未装催化转化器		装催化转化器	
		11% MTBE	6% MTBE 6% TAME	11% MTBE	6% MTBE 6% TAME
HC	90	0.41	0.27	0.01	0.01
	120	0.27	0.21	0.01	0.01
CO	90	0.83	0.74	0.08	0.05
	120	1.24	1.22	0.13	0.15
NO_x	90	3.26	3.16	0.09	0.07
	120	4.74	5.00	0.18	0.16

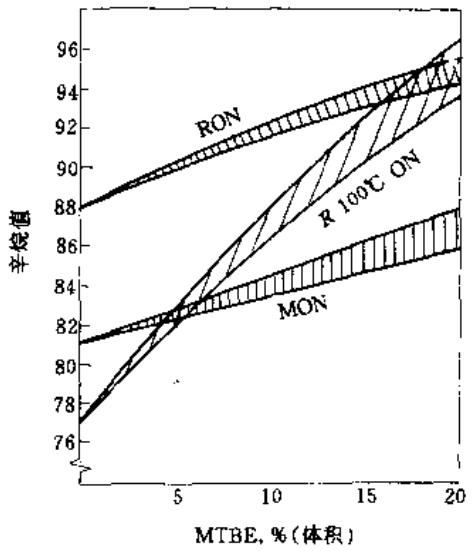


图64 添加MTBE对无铅汽油辛烷值的改进

(无铅汽油 RON=88，MON=81，R 100℃ ON=77)

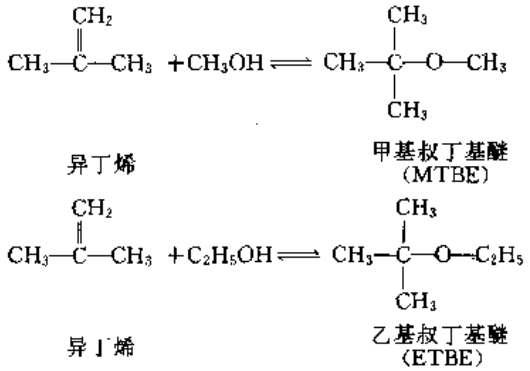
RON—研究法辛烷值 (research octane number；

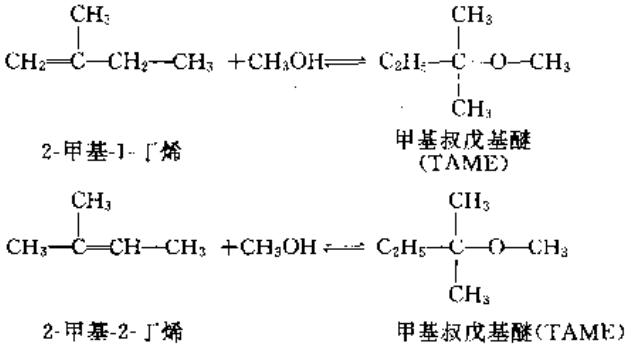
MON—马达法辛烷值 (motor octane number)；

R 100℃ ON—前端辛烷值 (front end octane number)

3.21.2. 醚化反应及其主要操作参数

(1) 醚化反应 醚化反应是在大孔磺酸阳离子树脂的作用下，叔碳烯烃和醇反应生成叔烷基醚的过程，以C_4、C_5叔碳烯烃为例，其反应式如下：





反应为可逆放热反应。合成MTBE时反应热为108.7kcal/kg；2-甲基-1-丁烯和2-甲基-2-丁烯合成TAME的反应热分别为385 (92.1) 和459 (109.7) kJ/kg (kcal/kg)[50]。

叔碳烯烃醚化时的转化率随碳数的增加而降低。对从C_4到C_7的叔烯烃而言，其单程转化率约为：C_4>90%；C_5 70%；C_6 40%；C_7 20%。

C_4到C_7烯烃所得醚类的辛烷值为：

	C_4	C_5	C_6	C_7
研究法辛烷值	115	108	92	<90

所以，C_6以上叔烷基醚类对提高汽油辛烷值的贡献较小。

副反应主要有：叔碳烯烃与水反应生成叔碳醇；叔烯烃二聚生成二聚物；甲醇脱水生成二甲醚和水。适当控制操作条件可以把副反应降至最少。

(2) 主要操作参数

a. 空速 以MTBE为例，不同空速下的异丁烯转化率见图65[54]。

转化率一般随空速的降低而增加。在高空速下，高反应温度仍能使转化率很快接近或达到动力学平衡，说明在高反应温度下空速对转化率的影响较小。但随着空速的降低，接触时间延长，高反应温度下的转化率反而比低温度下的转化率低，表明醚化反应是典型的可逆反应。

b. 温度 温度对异丁烯的转化率有较大影响。在空速一定时，升高温度，转化率增加，但当反应达到热力学平衡后，升高温度，反应向吸热方向移动，逆反应增加，因而转化率下降。

c. 醇烯比　对于平衡反应，提高反应物浓度有利于平衡向生成物方向移动，因此转化率随醇烯比的增加而增加。

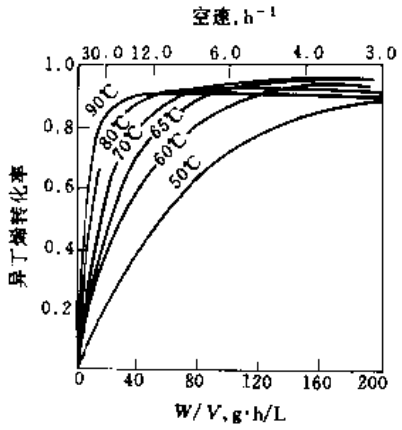


图 65　不同温度、不同空速下的异丁烯转化率

但醇烯比的选择对工业装置的操作有很大的影响。它不仅影响反应过程的选择性和转化率，而且关系到目的产品和甲醇的分离问题。醇烯比过低，异丁烯的二聚副反应增加；醇烯比过大，由于甲醇与 MTBE 的共沸关系，会导致塔分离操作的困难，使产品中的醇含量增加。过量的甲醇还会增加甲醇回收系统的能耗。

d. 压力　只要保持反应处于液相状态，压力的波动对异丁烯的转化率影响不大。

3.21.3.　工艺流程

常规法合成甲基叔丁基醚的示意流程见图 66，生产乙基叔丁基醚等叔烷基醚的流程基本接近[61]。

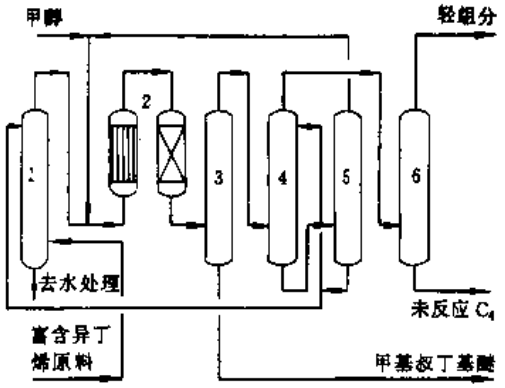


图 66　常规法合成 MTBE 示意流程
1—原料预洗塔；2—甲基叔丁基醚反应器；3—甲基叔丁基醚分离塔；4—脱甲醇塔；5—甲醇-水分离塔；6—脱二甲醚塔

(1) 原料预处理部分　由于合成 MTBE、ETBE 和 TAME 时都是采用大孔强酸性阳离子交换树脂，因此对于原料中所含的从上游带来的任何盐类、强碱化合物或弱碱化合物，如：氯化钠、氢氧化钠、乙醇胺、氨、*N*-甲基吡咯烷酮、乙腈等，都必需用水洗法脱除至小于 1mg/kg。

(2) 反应-分离部分　由于 MTBE 合成反应的平衡常数很高，平衡转化率也高，采用上述流程异丁烯的总转化率一般可达到 96%左右。脱二甲醚塔用于脱除未反应 C_4 中的二甲醚、水和残余甲醇，使塔底 C_4 抽余液中的含氧化物含量（以氧计）小于 10mg/kg，然后送去烷基化装置。含氧化物也可以用分子筛脱除至<1mg/kg。分子筛再生时，用丁烷、丙烷再生。

ETBE 合成反应的平衡常数不很高，所以要采用两段反应，即经过第一段反应后的产物先在 ETBE 分馏塔底分出，塔顶未反应的部分再在第二段反应器和第二分馏塔中反应和分离。这样异丁烯的总转化率也可达到 96%。

TAME 合成反应的平衡常数不高，反应速度也比合成 MTBE 慢，所以要采用两段反应和较多的催化剂。由第一段反应器生成的 TAME 在分馏塔底部作为产品分出，塔顶未反应的 C_5 烯烃与补充甲醇混合后再进第二段反应器反应。第二反应器的反应产物送至甲醇萃取塔，萃取塔顶为富含 TAME 的 C_5 馏分，可以直接调入汽油内。甲醇在甲醇回收塔内回收。活性异戊烯的总转化率可达 90%。

3.21.4.　催化精馏技术的应用

(1) 催化精馏技术的特点　催化精馏是把催化反应和精馏两个过程有机结合在一起的一种新的化工过程。

催化精馏是通过放置在催化精馏塔内的催化剂包来实现的，其结构见图 67。

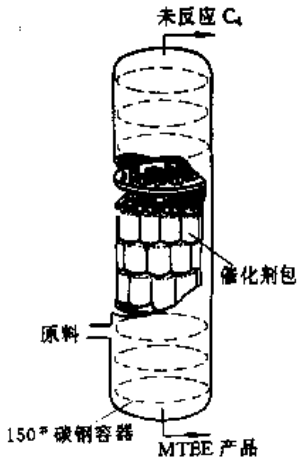


图 67　催化精馏塔结构

在塔内，催化精馏元件既作为催化剂起催化反应作

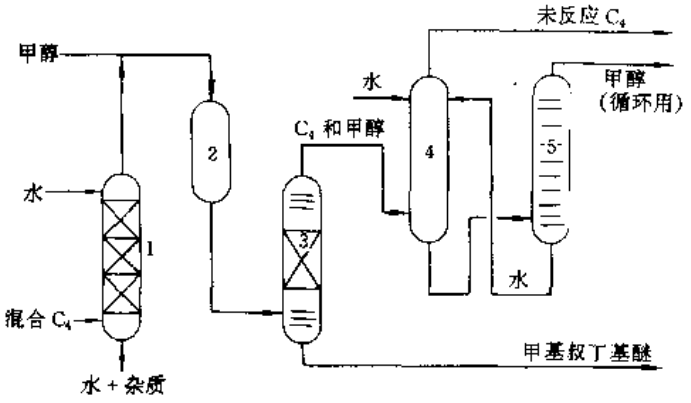


图 68 催化精馏生产 MTBE 流程图

1—水洗塔；2—保护床；3—催化精馏塔；4—水洗塔；5—甲醇回收塔

用，也作为精馏填料起分离的作用。它具有以下特点：

a. 反应产物和反应物能及时迅速地被分离，从而可以克服常规法受热力学平衡的限制，使反应向有利于生成目的产物的方向移动，提高了反应的转化率和生成目的产物的选择性。

b. 反应热可以全部回收，用作精馏过程所需的汽化热，节约能量。

c. 由于精馏系统处于沸腾状态，温度取决于操作压力下组分的沸点，因此只要组成和塔压不变，输入热量的改变只会影响物料的蒸发速度，而不会改变温度，所以调节塔压就可以很容易地控制反应温度。

d. 由于反应和精馏在同一设备内进行，因此可以减少装置的设备数量，节约投资。

由于催化精馏技术具有以上特点，所以自 1981 年首次在美国的 Charter 油公司的 MTBE 装置上工业应用以来，现在该技术已被应用于生产 ETBE、TAME 以及乙苯和异丙苯等装置上。

(2) 催化精馏在醚化工艺上的应用 用催化精馏方法生产 MTBE 的示意流程图见图 68。

原料经水洗洗去对催化剂有害的物质后进入初级反应器。在初级反应器内异丁烯的转化率约为 90%～95%。初级反应器还作为保护床用以防止潜在的有毒物进入催化精馏塔内。初级反应器的温度用反应物料的部分蒸发来控制。

在催化精馏塔内除进行 MTBE 产品和未反应物的分离以外，还进行异丁烯和甲醇的反应。在催化精馏塔内的转化率取决于未反应物下一步如何利用。当未反应物是作为烷基化生产车用汽油的原料时，总转化率为 98 就足够了；当未反应物是作为化工用途，例如生产 1-丁烯时，则甚至要求高达 99.9%的转化率。

(3) 常规法和催化精馏法公用工程的比较 两种醚化方法的公用工程消耗比较见表 48。

由表 48 可见，催化精馏法的总能耗约为常规法的 76%左右。

表 48 两种醚化方法的公用工程消耗比较

项 目	催化精馏法	常规法
蒸汽，t/t MTBE	1.7	2.06
电，kW·h/t MTBE	13.2	17.6
冷却水，t/t MTBE	84.2	128.4
总能耗，MJ/t MTBE	3438	4485

3.22. 叠 合

在石油炼制工业中，叠合一般是指 2～3 个分子的烯烃结合生成沸点范围为汽油燃料的过程。当两个烯烃分子结合时，只有一个烯烃分子的双键变成单键，所以叠合汽油仍然是带有双键的不饱和烃。由于烯烃与其同系物的烷烃相比，辛烷值较高，所以叠合汽油有较好的调和辛烷值。但是从安定性的角度来说，由于烯烃的不饱和性，在贮存过程中容易生成胶质。

叠合过程分为非选择性叠合和选择性叠合两类。非选择性叠合是以丙烯、丁烯等混合物作为原料，目的产品是生产高辛烷值汽油的调和组分；选择性叠合是以丙烯、丁烯或异丁烯为原料，生产高辛烷值汽油调和组分或有特定用途的石油化工产品。

3.22.1. 非选择性叠合

叠合反应也是遵循正碳离子反应机理，见 3.20. 烷基化。其工艺流程示意见图 69[55]。

非选择性叠合最广泛采用以硅藻土为载体的固体磷酸催化剂。磷酸有 3 种化学状态，对叠合反应，正磷酸和焦磷酸是有活性的，当反应温度高于约 232℃时，正磷酸和焦磷酸会失去水分生成没有活性的偏磷酸。所以，在反应过程中要补入少量的水以促进酸的离子化作用。但

量过多，又会使催化剂泥化结块，并严重腐蚀设备。

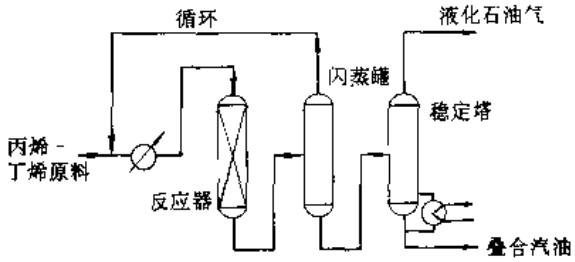


图 69　UOP 催化叠合工艺流程示意

叠合反应是一种高放热反应过程，因此，需要随时把热量取走。反应器一般有筒式和管式两种型式。筒式反应器是把催化剂分成几个床层放在反应器内，用循环未转化的物料的办法来稀释原料或取走反应热。管式反应器则是把催化剂放在列管内，列管外用水循环取走热量。

原料中含 0.002%（摩尔）的氧，就会在催化剂上生成漆膜状的物质，大大缩短催化剂的寿命。氮化物（折合成 0.5%氨）也会使催化剂很快失活。磷酸叠合过程能把原料中的硫化物转化成硫醇，因此要控制原料中的硫化氢含量，使其小于 228mg/m³（10grains/100ft³）。

非选择性叠合反应的典型操作条件见表 49[56]。

非选择性固体酸法叠合的空速约为 1.25～3.33L/(kg·h)［0.15～0.4 g/（lb·h）］。

3.22.2.　选择性叠合

法国石油研究院（IFP）开发了溶液二聚（dimersol）和选择叠合（selectopol）等工艺，用以生产高辛烷值汽油的调和组分或有特殊用途的产品。

（1）溶液二聚（dimersol）　溶液二聚是以丙烯或正丁烯为原料，在低压常温下进行的液相反应过程。以均相烷基铝为催化剂，不回收再生[57]。催化剂连续注入反应器内。在反应器出口处注氨和水以破坏催化剂的活性。

以丙烯为例的示意流程见图 70[58]。

这一工艺过程对原料中的杂质含量限制较严，具体要求如下：

水	3mg/kg	丙二烯	1mg/kg
乙炔	15mg/kg	丁二烯	10mg/kg
硫	5mg/kg		

丙烯叠合后的产品质量如下：

密度，g/cm³	0.7
ASTM 馏程(80℃)，%	70
雷氏蒸气压(绝)，MPa(psi)	0.034(5)
研究法辛烷值，RONC	95～96
平均调和辛烷值，RON	105

当以正丁烯为叠合原料时，所产辛烯可作为生产增塑剂或润滑油添加剂的原料。

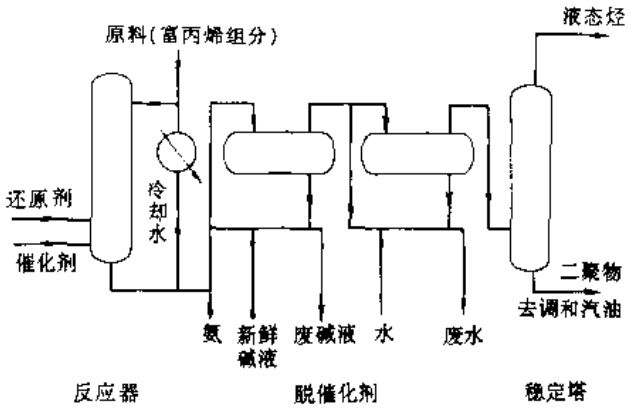


图 70　IFP 溶液二聚示意流程图（以丙烯为例）

（2）选择叠合（selectopol）　选择叠合是以异丁烯为原料，在酸性催化剂的固定床床层上进行的反应过程。床层之间打入急冷油以取走反应热。其示意流程见图 71[58]。

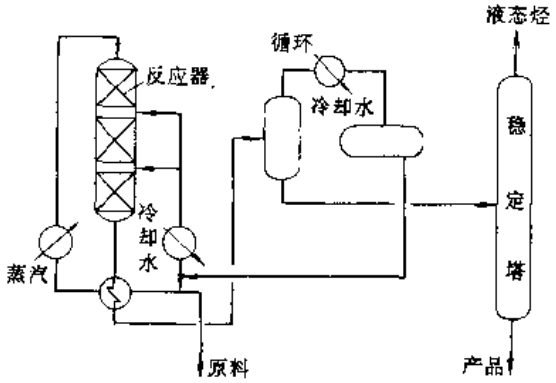


图 71　IFP 选择叠合示意流程

表 49　叠合反应的典型操作条件

项　　目	筒式反应器	管式反应器	
	非选择性叠合	非选择性叠合	选择性叠合
压力，MPa(psig)	3.44　(500)	6.20　(900)	6.20(900)
温度，℃(F)			
入口	190　(375)	171　(340)	154　(310)
出口	232　(450)	193　(380)	176　(350)
烯烃转化率，%	85～90	92	90～95
辛烷值，MON	82～83	82～84	93～95
催化剂寿命			
m³ 叠合汽油/kg 催化剂(gal/lb)	0.62　(75⁺)	1～1.25　(120～150)	1.08～1.25　(130～150)

反应过程对原料中的杂质含量限制较严，具体要求如下：

总硫，	mg/kg	≤5
乙腈，	mg/kg	≤1
氨或碱氮，	mg/kg	≤0.5
胺化合物，	mg/kg	≤1.0
碱，	mg/kg	≤0.5
氧化物，	mg/kg	≤30
水，	mg/kg	≤10
丁二烯，	%	≤0.2

异丁烯叠合后的产品辛烷值约为：净研究法辛烷值97，净马达法辛烷值82。可作为高辛烷值汽油的调和组分。

异丁烯叠合产物中的主要成分是二异丁烯和三异丁烯。二异丁烯是生产非离子表面活性剂和油溶性酚醛脂等的原料；三异丁烯可用于生产润滑油添加剂和合成橡胶的链增长剂和聚烯烃类的稳定剂[59]。当以催化裂化液化气中的碳四馏分作为叠合原料时，二异丁烯的产量约占叠合汽油量的48%（重量）、三异丁烯的产量约占27%（重量）。

3.23. 石油沥青

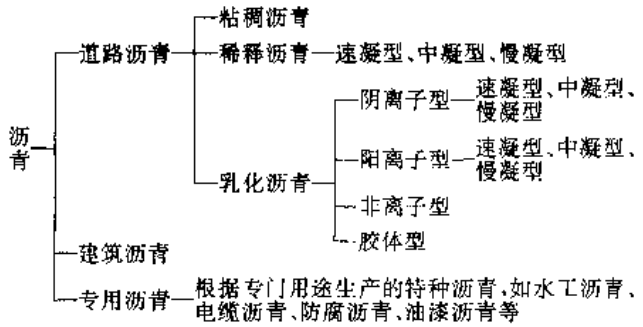
石油沥青（以下简称沥青）具有良好的粘结性，防水性，电绝缘性、并且价格低廉，因此被广泛应用于道路建设、建筑工程、水利工程、电气工程及防腐工程等，已成为基本建设和发展生产不可缺少的一种材料。随着科学技术的发展，沥青的用途还在不断扩大，例如在碳素纤维工业中，已开始利用沥青作原料（另见沥青）。

沥青路面与沙石路面相比，具有可以提高车速，降低油耗、延长轮胎寿命、节省养路费用等优点。因此世界各国都广泛采用沥青铺路。据统计，世界上用于道路铺设的沥青占总产量的60%以上[60]。

建筑业是沥青的第二大用户，主要用于屋面防水层，地面防潮层以及其他防水材料的制作。在世界一些发达国家中，建筑沥青的用量一般都占沥青总产量的10%以上。

3.23.1. 沥青的种类

沥青的种类，大致可归纳如下。



粘稠沥青系指直接得自原油常减压蒸馏或常减压蒸馏的减压渣油经溶剂脱沥青所得的沥青，或前二者经轻度氧化后所得的沥青。其针入度（25℃，100g，5s）大致在40～200，软化点30～50℃，此类产品是道路沥青中产量最大的。

稀释沥青是将针入度为120～300的石油沥青加入适量的石油馏分使其成为流动性好、运输施工方便的液体石油沥青溶液。由于稀释剂的挥发造成环境污染，各国对稀释沥青已减少或停止使用，有逐渐被乳化沥青取代的趋势。

将针入度为100～300的沥青加热至130～140℃，加入0.5%～1.5%的乳化剂和40%～50%的水，用胶体磨或其他搅拌设备进行乳化即可制得乳化沥青。随所用乳化剂类型的不同，乳化沥青可分为阴离子型、阳离子型、非离子型和胶体型四类。其中以前两类最为常用，尤其是阳离子型发展较快。乳化沥青在施工中无需加热，因而可节约能源和减少污染；同时乳化沥青对砂石集料有较大的润湿和吸附能力，使所铺路面比较牢固，所以广泛应用于路面的保护层结构或修筑负载较小的公路。对于重交通路面，还是以使用粘稠沥青为佳。

建筑沥青要求具有好的粘结性，优良的不透水性，高温（约80℃）下不流淌，低温（－15～－20℃）下不脆裂，以及优良的抗热老化性能，很多国家根据建筑沥青的不可用途来划分种类，如屋面沥青、防水防潮沥青等。中国则以针入度的平均值作为牌号命名的依据。

3.23.2. 沥青的组成

（1）沥青的元素组成　构成沥青的元素，以碳、氢为主体。除碳、氢外，原油中大部分硫、氮、氧等杂元素及绝大部分重金属元素都集中在沥青中，表50列出了几种沥青的主要元素组成分析。

表50　几种沥青的主要元素组成分析

沥　青		软化点，℃	碳，%	氢，%	氮，%	硫，%	氧，%
直馏沥青	1	39.5	83.39	9.96	1.10	3.31	2.24
	2	45.5	81.76	9.53	0.86	5.0	2.85
	3	49.6	81.48	8.92	0.80	5.5	3.3
氧化沥青	1	83.5	81.66	9.15	0.59	4.6	4.00
	2	84.0	80.95	9.32	0.78	4.7	4.25
	3	91.5	81.98	8.83	0.82	4.8	3.57

随油源不同，各种金属元素在沥青中的含量也不同，但一般都以V、Ni、Fe的含量为最多，含量高的也只有几百mg/kg，由于其数量甚微，对沥青的性质和使用性能影响不显著。

（2）沥青的化学组成　沥青的化学组成十分复杂，要详细了解构成沥青的化合物种类几乎是不可能的，通

常采用溶剂沉淀和吸附分离方法将沥青大致分成饱和烃、芳烃、胶质及沥青质 4 种化学特性近似的组分，即所谓的 4 组分分析法。ASTM 1977 年推荐的 4 组分分离流程示意如图 72。

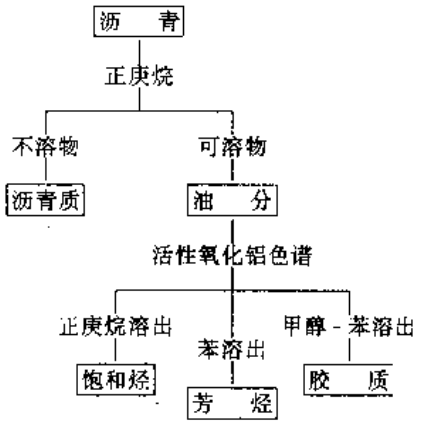


图 72　ASTM 1977 年推荐的沥青组分分离流程示意

因为构成沥青的油分和沥青质在组成上是连续组分，将其分为 4 组分是人为的，因此必须严格执行有关试验方法及其操作步骤，否则会影响所得数据的可比性。

一般认为沥青都是上述 4 种组分以不同比例组成的稳定胶体体系，是以沥青质为中心，胶质吸附于其周围形成胶束，作为分散相分散在由芳烃和饱和烃组成的分散介质中。

表 51 列出了中国几种沥青的 4 组分分析结果。

表 51　几种沥青的 4 组分分析

沥青名称	饱和烃，%	芳香烃，%	胶质，%	C_7 沥青质，%
欢喜岭直馏	17.1	36.5	43.8	2.6
单家寺直馏	17.1	27.0	53.5	2.4
孤岛直馏	13.7	35.2	44.1	7.0
新疆九区直馏	28.2	26.9	44.8	<0.1

3.23.3.　沥青的生产

炼油厂生产沥青的方法主要有 4 种，即蒸馏法、氧化法、溶剂法和调合法（见沥青）。

3.24.　石油蜡[72,61~64]

液蜡（液体石蜡）、石蜡和地蜡（微晶蜡）等石油蜡是具有广泛用途的一类石油产品。

3.24.1.　液　蜡

液蜡一般是指 C_9～C_{16}的正构烷烃。它是合成洗涤剂、农药乳化剂和塑料增塑剂等的原料。目前生产的液蜡有含 C_9～C_{13}的轻蜡和含 C_{14}～C_{16}的重蜡两种。

液蜡的生产有沸石脱蜡和尿素脱蜡两种过程。

(1) 沸石脱蜡　沸石是一种人工合成的、具有均一微孔结构的吸附剂。5A 沸石的孔径约为 0.52nm，它能吸附临界直径为 0.49nm 的正构烷烃分子。沸石脱蜡过程就是利用 5A 沸石这一选择吸附性能，将煤油或柴油馏分中的正构烷烃分离出来。

沸石脱蜡过程分气相固定床和液相模拟流动床，前者工艺流程、设备简单但能耗较高，后者则相反。

a. 气相固定床分子筛脱蜡（以正戊烷、正己烷、氨和水蒸汽为脱附剂）吸附周期包括吸附、同向吹扫和脱附 3 个步骤，步骤切换通过程序控制系统自动进行，生产过程连续化。

以正己烷为脱附剂时，对其质量要求为：

正己烷含量，%（重量）	>80
芳烃含量，%（重量）	<0.02
溴价，g 溴/100g	<1
水	<40℃时饱和水量
硫，mg/kg	<1
氯化物，mg/kg	<1

当生产 300 号液蜡时，原料为经加氢精制后的直馏轻柴油馏分。对其杂质含量的要求为：总硫<100mg/kg；总氮<100mg/kg；芳烃<12%（重量）。

工艺流程见图 73。

原料经换热、加热至一定温度（例如 366℃）后作为吸附器的气相进料。

正己烷用泵自热己烷罐抽出，经换热、加热至一定温度（例如 366℃）后送往吸附器。

整个吸附周期分为吸附、同向吹扫和脱附 3 个步骤。

当进行吸附时，进料自下而上地通过吸附器沸石床层，其中的正构烷烃被沸石所吸附。为了防止在沸石床层中发生毛细冷凝现象，气相进料在进入吸附器前需混以一定数量用于稀释的气相正己烷。未被吸附的非正构烷烃（即异构烷烃、环烷烃和芳烃等）以及在前一吸附周期时残留在床层空隙中的吹扫正己烷与在沸石微孔中被进料中正构烷烃所置换出来的正己烷一起作为混合流出物从吸附器上部出来。

吸附器达到规定的吸附容量后，即切换至同向吹扫步骤。从吸附器下部进入的同向吹扫正己烷，使残留在床层空隙中未被吸附的进料与非正构烷烃向上推移，从而使这部分进料中正构烷烃能继续被沸石所吸附。从吸附器上部出来的混合流出物基本上是正己烷、非正构烷烃和少量的正构烷烃。

当进行脱附时，脱附用的正己烷从吸附器上部进入沸石床层，使沸石微孔中的正构烷烃分压降低而被脱附出来。带有正己烷的正构烷烃作为脱附流出物从吸附器下部出来。

整个吸附周期中 3 个步骤的切换是由程序控制器控

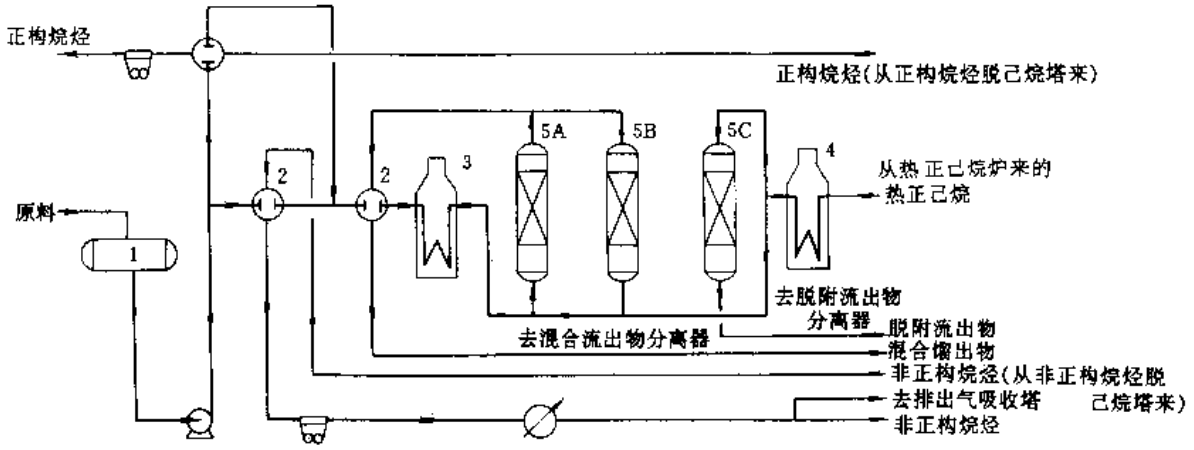


图73 气相固定床沸石脱蜡(以正己烷为脱附剂)工艺流程示意

1—原料缓冲罐；2—热交换器；3—原料加热炉；4—己烷加热炉；5A—吸附器(处于吸附步骤)；5B—吸附器(处于同向吹扫步骤)；5C—吸附器(处于脱附步骤)

制的遥控阀的开闭来完成的。

进行脱附的吸附器下部出来的脱附流出物经换热、冷却至一定温度后，先送往脱附流出物分离塔分出大部分的正己烷，再送往正构烷烃脱己烷塔分出其余的正己烷。正构烷烃则由塔底抽出，经换热、冷却后出装置。

自进行吸附和同向吹扫步骤的吸附器上部出来的混合流出物经换热、冷却至一定温度后，先送往混合流出物分离器蒸出大部分的正己烷(该正己烷蒸气再送至非正构烷烃脱己烷塔上部进行分馏)，再送往非正构烷烃脱己烷塔中部分出其余的正己烷，非正构烷烃则由塔底抽出，经换热、冷却后出装置。

为除去各塔塔顶正己烷蒸气中所含的硫化氢，可设置硫化氢汽提塔(以正构烷烃脱己烷塔塔顶蒸气为汽提蒸气)及排放气吸收塔(以非正构烷烃为吸收剂)。

为保证装置内正己烷的纯度，设置了脱戊烷塔。

吸附器中的沸石长期在较高温度(例如366℃)下操作会逐渐结焦，使其吸附正构烷烃的能力下降。通过周期性(一般为12天)的，在一定再生条件下的烧焦，可恢复沸石的吸附性能。

为沸石再生，在装置中除了多设置一台吸附器外，还设置了一整套为沸石再生所需的设备(如再生气加热炉、再生气压缩机、己烷吸附器和干燥器等)。

以加氢精制后的直馏轻柴油馏分为原料，生产300号液蜡时，其主要典型操作条件如下。

吸附温度，℃	366
吸附压力(表)，MPa	0.157
脱附温度，℃	366
脱附压力(表)，MPa	0.157
吸附周期，min	12.5

b. 液相模拟移动床沸石脱蜡[61] 以美国UOP公司的Molex过程为例，它采用多床层串联的固定床吸附器，用循环泵使液流在整个吸附器内保持循环流动，以脱附剂进行脱附。吸附器在等温下操作，通过特殊结构的多通路回转阀，不断改变各液流出入吸附器的位置，相当于吸附剂在整个吸附器中连续地移动。对每个床层来说是固定床间歇操作，而对整个吸附器来说则是连续操作的模拟移动床。

吸附剂采用5A沸石，脱附剂采用60%正戊烷和40%异辛烷的混合物，区域冲洗液及管线冲洗液采用70%异辛烷和30%对二甲苯的混合物。

当产品为C_{10}～C_{13}正构烷烃时，原料为经加氢精制的190～240℃直馏煤油馏分。对杂质含量的要求为：水>5mg/kg；硫<1mg/kg；氮<1mg/kg；溴指数<200；无氧。

工艺流程见图74，模拟移动床吸附分离的示意见图75。

吸附器系多床层串联的固定床吸附器。

任何时候，通过与回转阀相联的管线，都有进料、脱附剂、区域冲洗液和管线冲洗液4股液流进入吸附器，又有抽出液、抽余液和管线吹扫液3股液流从吸附器排出。

吸附器分成Ⅰ、$Ⅰ_A$、Ⅱ、$Ⅰ_B$、Ⅲ、$Ⅲ_A$、Ⅳ7个区域：

Ⅰ区为抽余液出口与进料进口之间的床层系吸附区。在该区内进料中的正构烷烃被吸附剂所吸附，而抽余液被排出。

$Ⅰ_A$区为进料进口与管线冲洗液进口之间的床层。

Ⅱ区为管线冲洗液进口与区域冲洗液进口之间的床层，系精制区。在该区内将吸附剂中表面吸附的和残留在吸附剂空隙间的非正构烷烃冲洗出去。

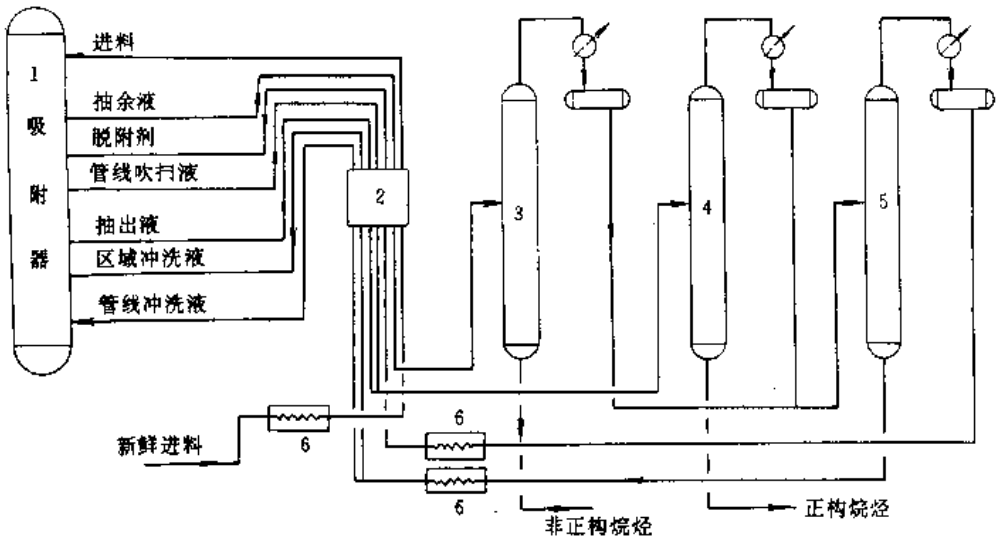


图 74　液相模拟移动床分子筛脱蜡工艺流程

1—吸附器；2—回转阀；3—抽余液分馏塔；4—抽出液分馏塔；5—脱附剂分馏塔；6—加热器

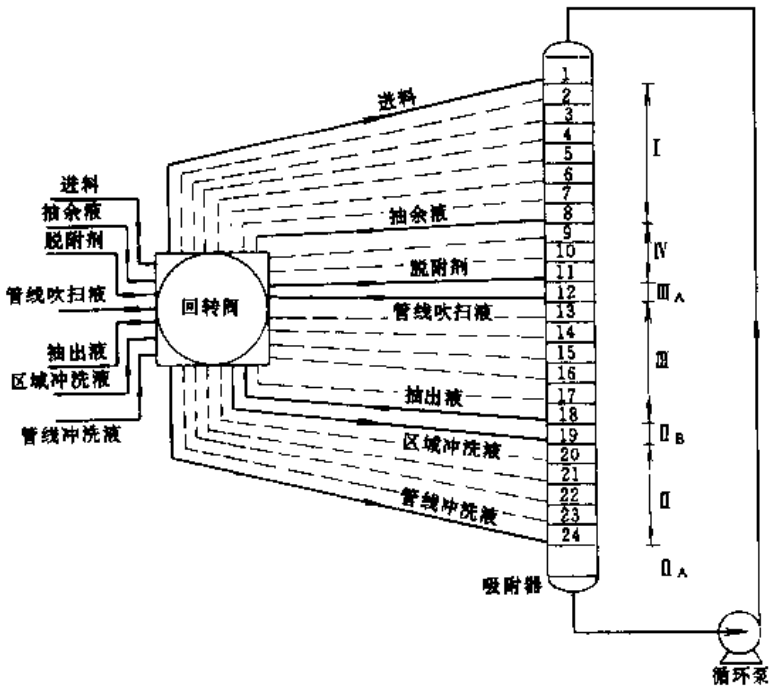


图 75　液相模拟移动床吸附分离示意图

I_B 区为区域冲洗液进口与抽出液出口之间的床层。

Ⅱ区为抽出液出口与管线吹扫液出口之间的床层为脱附区。在该区内吸附剂中的正构烷烃被脱附剂中的正戊烷脱附和置换。

II_A 区为管线吹扫液出口与脱附剂进口之间的床层。

Ⅳ区为脱附剂进口与抽余液出口之间的床层为吸附区与脱附区之间的缓冲区。

注入区域冲洗液的作用有二：一为除去吸附剂中表面吸附的和残留在吸附剂空隙间的非正构烷烃；一为防止正戊烷从Ⅱ区流至Ⅰ区，以免吸附剂中的正构烷烃被正戊烷脱附而流入抽余液中。

由于每个床层的管线系依次输送进料、区域冲洗液和抽出液，因此有必要在注入区域冲洗液前，先注入管线冲洗液以清除管线中残留的进料，否则含有进料组分的区域冲洗液会进一步污染抽出液。

为避免抽出液管线中的物料重新返回吸附器而造成一部分正构烷烃流失到抽余液中，因此将这部分物料（称为管线吹扫液）在脱附剂进口前排出，与抽出液汇合后送

至抽出液分馏塔，以回收其中的正构烷烃。

新鲜原料、脱附剂与区域和管线冲洗液分别经加热至一定温度后，送入吸附器。

吸附器排出的含有正构烷烃和脱附剂物料的抽出液与管线吹扫液汇合后，送至抽出液分馏塔进行分馏。塔顶得到脱附剂组分；塔底为正构烷烃产品。

吸附器排出的含有非正构烷烃、脱附剂及区域和管线冲洗液物料的抽余液送至抽余液分馏塔进行分馏。塔顶得到脱附剂与区域和管线冲洗液组分；塔底为非正构烷烃。

抽出液分馏塔顶和抽余液分馏塔顶馏分送至脱附剂分馏塔进行分馏。塔顶得到脱附剂；塔底为区域和管线冲洗液。

主要操作参数如下。

吸附器床层温度，℃ 177～185

吸附器底部压力（表），MPa 2.41～2.73

进料循环比值 A/F_n❶ 1.15～1.56

脱附剂循环比值 D_n/A❷ 1.9～2.4（一般取2.2）

（2）异丙醇尿素脱蜡[64] 异丙醇尿素脱蜡是以异丙醇作活化剂的尿素脱蜡过程。

尿素与正构烷烃形成固体络合物的反应系可逆反应。尿素脱蜡就是利用此原理，将在一定温度下所形成的尿素与正构烷烃的络合物，从原料中分离出来后，再在较高温度（低于尿素的分解温度100℃）下将它分解为尿素与正构烷烃产品。

异丙醇既是络合的活化剂又是有利于物料输送和络合物分离的稀释剂。

原料可用直馏石蜡基轻柴油或喷气燃料馏分。产品为液体石蜡及低凝轻柴油或喷气燃料。

异丙醇尿素脱蜡的工艺流程见图76。

原料、异丙醇和60℃左右的尿素饱和水溶液与循环反应物混合，由泵送入反应器。从反应器出来的反应物部分循环回反应器，部分送往冷分离-络合物洗涤器。在该设备中经缓慢地搅拌和沉降分离为上层的脱蜡液与下层的络合物。络合物经溶剂油（120～165℃直馏馏分）洗涤后，送往热分解器加热分解。再分离沉降分层为上层的蜡液与下层的尿素溶液。尿素溶液送到反应器重复使用。由冷分离器来的脱蜡液与自热分离器来的蜡液分别经油水洗塔和蜡水洗塔水洗除去其中所含的异丙醇后，再分别送往油分馏塔和蜡分馏塔回收溶剂后，得到低凝轻柴油和液体石蜡。油水洗塔和蜡水洗塔底出来的稀异丙醇水溶液送至脱水塔，塔底排出水；塔顶为异丙醇与水的共沸物。在脱水塔顶馏分中加入苯后送至提浓塔，塔底为浓度＞98.5%的异丙醇；塔顶为苯、水中异丙醇的三元共沸物。该三元共沸物馏分经冷凝冷却、沉降分层为苯与异丙醇水溶液。异丙醇水溶液送回脱水塔处理。

加工大庆180～320℃轻柴油馏分，生产300号液体石蜡及－35号轻柴油时络合反应的主要典型操作条件如下。

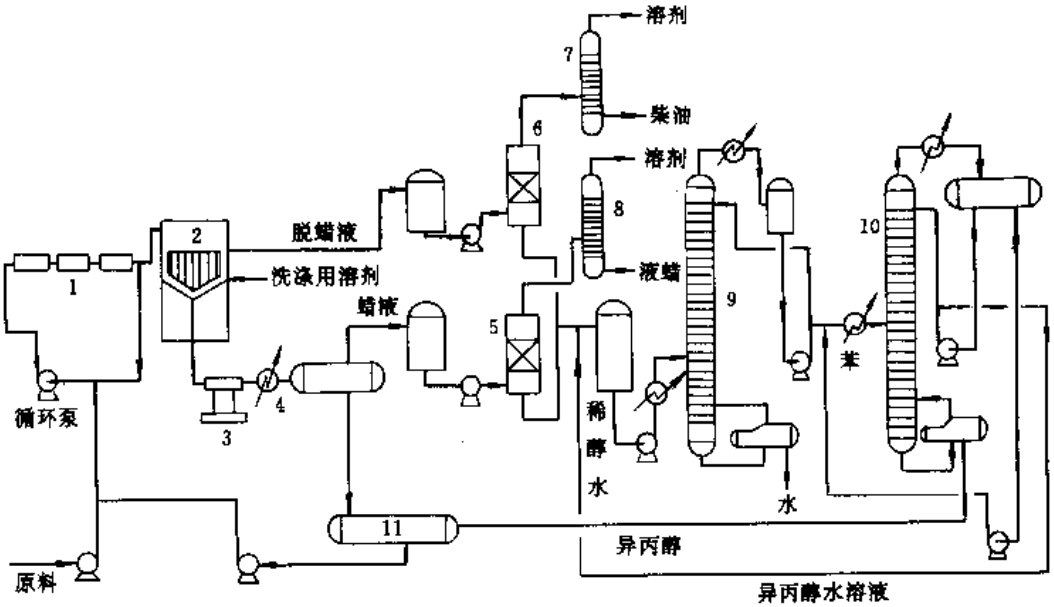


图76 异丙醇尿素脱蜡工艺流程

1—套管反应器；2—冷分离-络合物洗涤器；3—络合物泵；4—热分解器；5—蜡水洗塔；6—油水洗塔；7—油分馏塔；8—蜡分馏塔；9—脱水塔；10—提浓塔；11—尿素溶液罐

❶ A—“孔穴”循环室，单位时间内移动的沸石中“孔穴”容积；F_n—进料中正构烷烃的容积。

❷ D_n—脱附区的脱附剂中正戊烷的体积流量。

尿素溶液组成：

尿素，%（重量）	38～40
异丙醇，%（重量）	40～42
水，%（重量）	22～18
尿素溶液：油（重量）	9～11
混合温度，℃	62
进料温度，℃	35～40
反应终温，℃	27

3.24.2. 石　蜡[62]

石蜡的生产包括无溶剂脱蜡与脱油（即无需用溶剂稀释的压榨脱蜡与发汗脱油）和溶剂脱蜡与脱油两种过程。

当脱蜡原料的干点小于446℃，在脱蜡温度条件下的运动粘度小于455mm²/s（或者在37.8℃时运动粘度小于14.3mm²/s）时，可采用无溶剂脱蜡与脱油过程。而对溶剂脱蜡与脱油过程的原料，则无上述要求。

由于压榨脱蜡的过滤与发汗脱油系间断操作，操作不方便，因此在新建炼油厂中已很少建设压榨脱蜡与发汗脱油装置。

此外，为简化工艺流程、节省占地面积与投资和减少能耗，对溶剂脱蜡与溶剂脱油装置，往往不分别设置，而采用联合装置的形式。

（1）压榨脱蜡[62,63]　含蜡原料经冷冻析出石蜡结晶后，在一定压力下过滤，使油与蜡得到分离。

当原料的含蜡量不大于20%时采用一段脱蜡。否则需采用二段脱蜡，即在较高温度下进行第一段脱蜡，所得滤液再在较低温度下进行第二段脱蜡。

一段脱蜡的工艺流程见图77。原料经水冷、换冷和氨冷冷却至一定温度后，送至压滤机进料罐。再由压滤机进料泵抽出，送往自动板框过滤机进行过滤。当过滤机内的压力逐渐上升至最终操作压力后，进行等压过滤，直至流出的滤液量很少为止。滤液自流入脱蜡油罐。卸出的含油蜡块经螺旋输送器破碎并送往熔蜡罐熔化后送出装置。

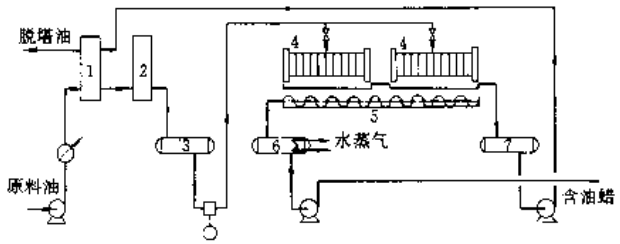


图77　压榨脱蜡工艺流程

1—换冷套管结晶器；2—氨冷套管结晶器；3—压滤机进料罐；4—自动板框压滤机；5—螺旋输送器；6—熔蜡罐；7—脱蜡油罐

冷却温度一般比脱蜡油的凝固点低2℃，如对含油蜡的熔点有要求时，则冷却温度需根据试验研究确定。

冷却速度一般为30～70℃/h。

（2）发汗脱油[62,63]　经压榨脱蜡所得的含油蜡系少量石油馏分和各种不同熔点的石蜡的混合物。将该含油蜡缓慢冷却以形成比较粗大的针状结晶，然后再以缓慢的速度升温，使其中的油与低熔点石蜡逐渐熔化而从结晶中析出，从而得到高熔点石蜡的过程。中国主要采用立式发汗罐。其工艺流程见图78。

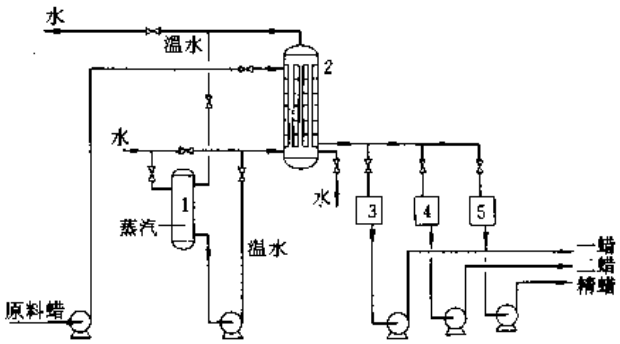


图78　立式罐发汗工艺流程

1—温水罐；2—发汗罐；3—蜡中间罐；4—二蜡中间罐；5—精蜡中间罐

立式发汗罐内设置了大量的ϕ20mm钢管及若干块隔板。隔板上的开孔与钢管之间有一定的间隙，以便于升温熔化后的油与蜡沿着管壁向下流动。

含油蜡由泵送往发汗罐罐体内。管内先通入冷却水，使含油蜡被缓慢地冷却形成比较粗大的针状结晶。然后改通35℃以上的温水（其具体温度视不同生产方案而异），并以缓慢的速度提高温水的温度，使含油蜡中的油和低熔点蜡逐渐熔化流出，根据熔化温度的不同分别流入一蜡（低温下熔出，含油较多）和二蜡（高温下熔出，含油较少）中间罐。最后在管内通入70～80℃的温水，以熔化留在罐内的成品蜡。二蜡可循环发汗。

冷却含油蜡时，为了形成良好的结晶，应保持冷却速度为4～5℃/h[63]。

发汗时含油蜡的升温速度为1.1～1.7℃/h[62]。

（3）溶剂脱蜡脱油　若溶剂脱蜡与溶剂脱油装置分别设置，则溶剂脱蜡装置过滤所得的含油蜡液需回收其所含的溶剂才能得到含油蜡，而含油蜡作为溶剂脱油装置的原料，又需先经溶剂稀释，加热熔化，再冷却结晶，然后进行过滤脱油。而将该两装置组成联合装置后，则脱蜡过滤所得的含油蜡液可直接再用溶剂稀释后进行过滤脱油。这样，简化了工艺流程，节省占地面积与投资和减少能耗。

溶剂脱蜡脱油联合过程的工艺流程见图79，该流程

系一段脱蜡和二段脱油的流程。

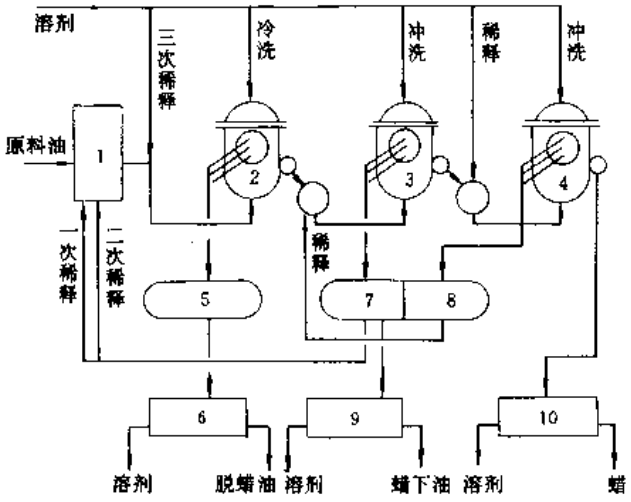


图 79 溶剂脱蜡脱油联合过程工艺流程

1—结晶罐；2—脱蜡罐；3—一段脱油罐；4—二段脱油罐；5—滤液罐；6—滤液回收装置；7，8—一段、二段脱油滤液罐；9—蜡下油回收装置；10—蜡回收装置

含蜡原料先用一段脱油滤液稀释，并在套管结晶器内冷却结晶，再用溶剂稀释后进入脱蜡滤机。脱蜡滤液经回收溶剂后即为脱蜡油。含油蜡液经二段脱油滤液稀释后送至一段脱油滤机。一段脱油滤液大部分作为脱蜡稀释液，小部分经回收溶剂后作为蜡下油(蜡下油一般作为催化裂化原料)。一段脱油所得蜡液进一步用溶剂稀释后送至二段脱油滤机。二段脱油滤液全部作为一段脱油的稀释液。二段脱油所得蜡液经回收溶剂后作为成品蜡。

3.24.3. 地蜡(微晶蜡)

从含蜡原油的减压渣油生产地蜡(微晶蜡)，一般需经溶剂脱沥青、溶剂精制、溶剂脱蜡与溶剂脱油等过程。

生产地蜡时溶剂脱蜡脱油联合过程的工艺流程除溶剂脱蜡时的溶剂稀释方式外，与生产石蜡时基本相同，但两者的操作条件有所不同。例如生产地蜡时，溶剂中的酮含量需降低以提高溶剂对油的溶解度，溶剂比需加大以提高过滤速度。

当以南阳原油减压渣油经溶剂脱沥青、溶剂精制后作为溶剂脱蜡脱油联合装置原料，经一段脱蜡和二段脱油生产滴点为78～80℃的地蜡时，其操作条件如下。

溶剂组成：甲乙酮：甲苯＝(60～65)：(40～35)

脱蜡：

总稀释比	5.5～6.0
冷洗比	1.4～1.5
过滤温度，℃	−18～−21
一段脱油温度，℃	15～18
二段脱油温度，℃	20～25
脱油总稀释比	9

3.24.4. 石蜡加氢精制

石蜡加氢精制过程是在临氢条件和催化剂作用下的加氢脱硫、脱氮、脱氧和烯烃、芳烃饱和过程。

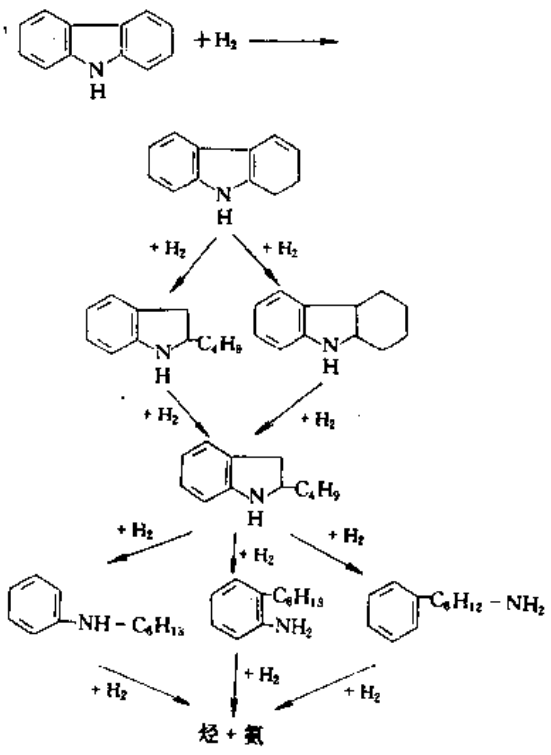
(1) 脱硫

$$RSH+H_2 \longrightarrow RH+H_2S$$
$$R_1SR_2+2H_2 \longrightarrow R_1H+R_2H+H_2S$$
$$R_1SSR_2+3H_2 \longrightarrow R_1H+R_2H+2H_2S$$

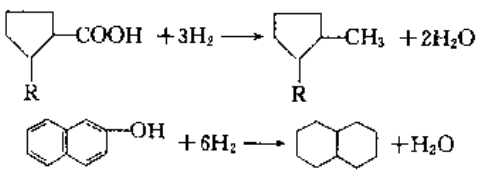


硫化物中硫醇比硫醚容易加氢，链状硫化物比环状硫化物容易加氢，同类硫化物中分子量小的容易加氢。

(2) 脱氮 加氢脱氮比较困难，必须在较苛刻的工艺条件下进行。例如咔唑加氢脱氮，须经多次反应才能将氮变为氨除去。



(3) 脱氧 氧化物比较容易加氢。

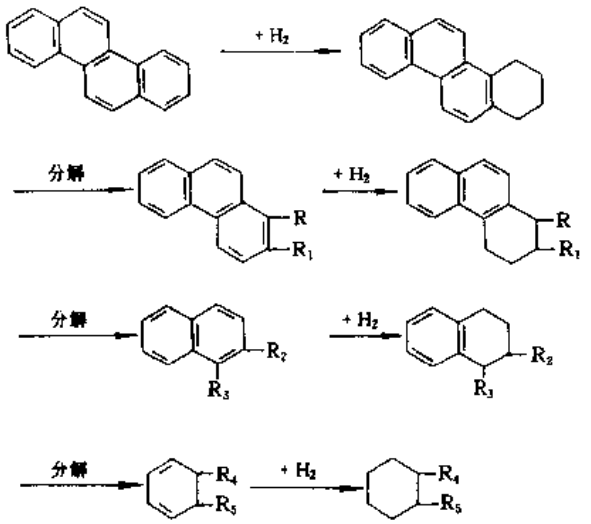


(4) 烯烃饱和 正构烯烃比异构烯烃容易加氢。R

基较小和双键位置在两端的烯烃较易加氢，烯烃分子中取代基越多越难加氢。

$$R_1-CH=CH-R_2+H_2 \longrightarrow R_1CH_2CH_2R_2$$

(5) 芳烃饱和及转化　芳烃中苯加氢十分困难，但随着苯环的增加其加氢速度加快，因此石蜡中的稠环芳烃如 3,4-苯并芘等，在适当的工艺条件下是比较容易加氢转化的。稠环芳烃加氢一般是按逐环饱和分解的方式进行的，例如：



石蜡加氢精制催化剂以 MoO_3 18.54%，NiO 4.85%，P 1.82%，SiO_2 7.5%（对载体），Al_2O_3 余量（对载体）为例，其物化性质为：

孔容积，mL/g	0.58
比表面积，m^2/g	270
耐压强度，kg/粒	>4
堆积密度，g/mL	0.70

该催化剂的低温活性较好，使用温度范围较宽，为 240～330℃，活性稳定性较好，较能适应各种不同质量的原料，运转周期可达 2 年以上。

一般石蜡加氢精制的氢耗量较低，氢/蜡比较小，因此可采用氢气一次通过的流程。反应后排出的氢气可送往其他加氢装置利用。

采用氢气一次通过方式的石蜡加氢精制工艺流程见图 80。

进入装置的原料蜡经换热至一定温度后，送往真空脱气塔，在 66.5kPa(500mmHg)的真空度下脱除原料蜡中的溶剂、水分及空气等。

采用炉前混氢，以保持加热炉管内较大的物料流速，从而避免炉管内蜡裂解。反应器采用滴流床。

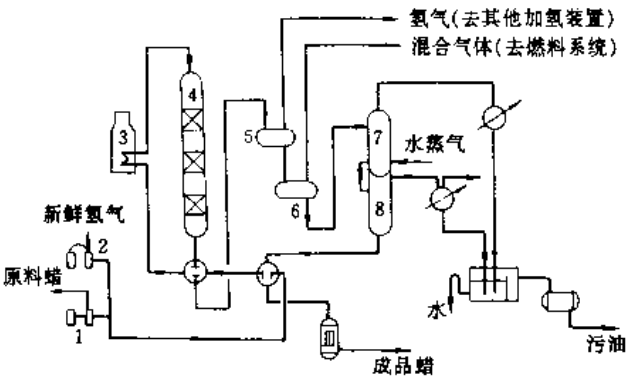


图 80　石蜡加氢精制工艺流程

1—原料蜡泵；2—氢气压缩机；3—加热炉；4—反应器；5—高压分离器；6—低压分离器；7—汽提塔；8—干燥塔

主要操作参数为：

氢分压(表)，MPa	5～10
空速，h^{-1}	0.5～1.0
氢/蜡比，m^3/m^3	300～450

反应温度应根据催化剂的允许温度范围、活性、稳定性等因素选定。

3.24.5.　地蜡（微晶蜡）加氢精制

地蜡(微晶蜡)加氢精制的工艺流程与石蜡加氢精制相同。但由于地蜡原料的分子量较大、组分较复杂、硫、氮、氧等含量也较高，因此对操作条件要求比较苛刻。

地蜡加氢精制的催化剂以 α-Al_2O_3 为载体，选用钨、钼、镍为金属活性组分。典型组成为：WO_3 23.3%，MoO_3 9.3%，NiO 5.9%，助催化剂 4.9%，α-Al_2O_3 余量。主要物化性质为：

堆积密度，g/mL	1.04
孔容积，mL/g	0.35

加工南阳原油地蜡原料时的操作条件为：

反应温度，℃	300～350
氢分压(表)，MPa	6
空速，h^{-1}	0.46～0.7
氢/蜡比，m^3/m^3	300～510

3.25.　芳烃抽提与精馏

3.25.1.　芳烃抽提

50 年代以后，轻芳烃（苯、甲苯、二甲苯）主要来自石脑油催化重整和裂解制乙烯副产的轻焦油。由于重整油或轻焦油中芳烃与非芳烃的沸点相近或有共沸现

表52 常用芳烃抽提溶剂的性质

溶剂名称	密度(20℃) g/cm³	沸点 ℃	凝点 ℃	比热容,kJ/(kg·℃)		气化潜热,kJ/kg		分解温度 ℃
				25℃	100℃	100℃	150℃	
二甘醇	1.12	245	−8	2.30	2.6	787.1	732.7	164
四甘醇	1.16	~320		2.18				>230
环丁砜	1.26	285	27.6	1.34(30℃)	1.47	523.4	515(200℃)	
N-甲基吡咯烷酮	1.03	202	−24	1.76(30℃)	1.93(80℃)			
二甲基亚砜	1.1	189	18.45	2.05(20℃)			552.7(189℃)	~120
N-甲酰基吗啉	1.15	244	21		1.80(70℃)	561(127℃)	515(244℃)	>230
吗啉	1.0	128.6	−3.1	2.01	2.14	506.6(25℃)	427.1(128℃)	

象,用一般的精馏方法,难以得到高纯度的芳烃,工业上通常采用液-液抽提的方法。

常用的芳烃抽提生产方法有环丁砜(sulfolane)法、Udex法、IFP法和Aroslvan法等,常用的溶剂有二甘醇、四甘醇、二甲基亚砜、*N*-甲基吡咯烷酮、环丁砜等。表52为常用芳烃抽提溶剂的物理性质,表53为环丁砜抽提的典型操作数据,其他有关芳烃抽提的情况可另见芳烃馏分加工。

表53 环丁砜抽提典型操作数据

项目	数据
抽提塔压力,MPa	0.54
抽提塔温度,℃	83
贫溶剂含水,%(重量)	0.8
溶剂比(体积)	2.4~2.6
汽提塔压力,MPa	0.2
汽提塔温度(顶/底),℃	118/180
回收塔压力(绝),MPa	0.037
回收塔温度(顶/底),℃	67/170
芳烃回收率,%(重量)	99.99
溶剂消耗量,kg/t进料	0.1

3.25.2. 芳烃精馏

将催化重整所得的芳烃分离成苯、甲苯、混合二甲苯和重芳烃,只需3个精馏塔,其典型流程见图81。

在进行精馏前,混合芳烃须先经过白土塔以除去其中的不饱和烃。有些装置在重整反应器后设有后加氢反应器,则混合芳烃无须再进行白土精制。各个精馏塔的操作条件见表54。

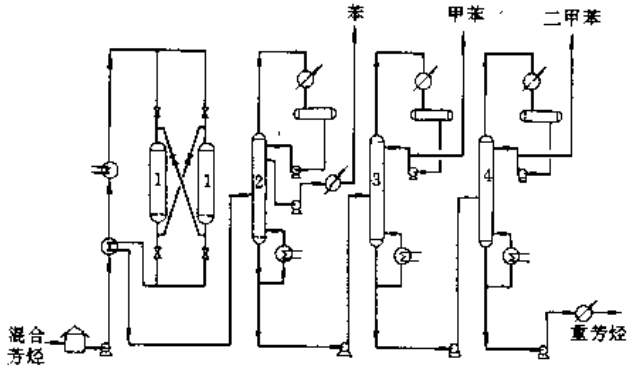


图81 芳烃精馏典型工艺流程(三塔流程)
1—白土塔;2—苯塔;3—甲苯塔;4—二甲苯塔

表54 芳烃精馏塔典型操作条件

项目	苯塔	甲苯塔	二甲苯塔
塔顶压力,MPa	0.02	0.02	0.02
塔顶温度,℃	79	114	135
塔底温度,℃	135	149	173
塔板数,块	44	50	40
回流比	7	3.2	1.7

将二甲苯塔塔顶压力提高到0.2~0.25MPa,使塔顶蒸出的二甲苯蒸汽温度上升到196℃,用作苯塔和甲苯塔底重沸器的热源,可回收热量,降低能耗,但开工过程比较复杂。

3.26.　硫黄生产

来自脱硫、含硫污水汽提等装置的酸性气体中含有 H_2S、CO_2、H_2O、NH_3 及少量烃类，一般均采用回收硫黄的工艺将硫黄回收，在炼厂中普遍采用克劳斯(Claus)法。

克劳斯法的化学反应如下：

$$H_2S+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow H_2O+SO_2$$

$$2H_2S+SO_2 \longrightarrow 2H_2O+\frac{3}{x}S_x$$

其工艺流程，操作参数等可另见硫回收。

3.27.　氢气生产

由于炼油厂加工含硫原油的数量和对原油转化深度的要求不断增加，以及世界范围内对生产清洁燃料的环保立法愈益严格［例如美国空气资源局（ARB）规定柴油含硫降至 0.05%（重量），欧共体和亚太地区的日本规定自 1996 年起，泰国规定自 1997 年起也要生产含硫＜0.05%的柴油］，因此，加氢已经成为油品精制和重质油轻质化的必要工艺。据估计：美国由于柴油加氢脱硫、渣油轻质化、加工高硫原油以及新配方汽油的生产等将需增加产氢（标准状态）920～1380 kt/a（10～15×10^8ft^3/d）[65]。

炼油厂的氢气来自 3 个方面：催化重整的副产氢、回收弛放气中的氢气和制氢装置的产氢。对深度加工的加氢型炼油厂，由于前两个来源的供氢有限，约有 60%～70%的氢气还要由制氢装置提供。

炼油工业中采用的制氢方法有水蒸气转化法和部分氧化法。前者以天然气或轻烃为原料经转化炉进行水蒸气转化的方法制氢；后者以重质油为原料在气化炉中采用部分氧化方法制氢。采用何种方法受环境保护法规、原料和电力的价格、政府的政策性补贴等的影响。当原料和电力的价格都很低，渣油的加工利用又不成问题时，采用轻烃水蒸气转化法在经济上占有绝对优势。但是在西欧一些国家，由于环境保护部门对燃料油的含硫量提出了严格的要求，而且这些地区天然气的价格又高（超过 3.79 美元/GJ）即（$4/TBtu），因此，不少西欧国家炼厂都在认真考虑采用重油部分氧化制氢，同时发电和产汽的工艺路线。例如：意大利国家电力公司宣布 1997 年后将燃烧含硫＜0.25%（重量）的燃料油，意大利政府于是提出对向国家电力公司提供电力的炼厂给予每度电 4 美分的溢价，相当于对每桶燃料油溢价 30 美元[66]。据称：当天然气的价格为 0.07～0.09 美元/m^3（2.0～2.5 美元/1000ft^3），或天然气的热值价格为 3.79 美元/GJ（$4/TBtu）时，采用重油部分氧化法制氢是可供选择的途径[67,68]。

3.27.1.　轻烃水蒸气转化

这一工艺通常包括原料脱硫、蒸汽转化、高低温变换、脱二氧化碳和甲烷化 5 个部分。其示意流程见图 82[69]。

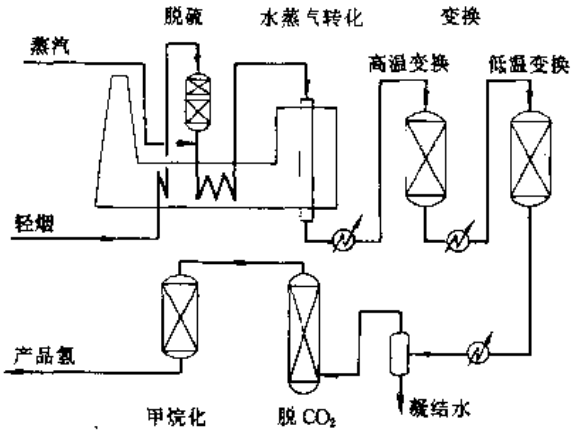


图 82　化学吸收净化法轻烃水蒸气转化工艺流程示意

(1) 净化脱硫　硫对含镍的转化催化剂和甲烷化催化剂，以及含铜的低温变换催化剂都会造成毒害。通常要求原料中的硫含量＜0.5mg/kg，但这对活性仍有一定的影响，因此有的公司甚至要求精制到＜0.1mg/kg。当原料中有机硫含量较高时，应先用加氢方法将有机硫脱除，然后再用氧化锌把总硫降至规定要求。

a.　加氢脱硫　采用钴或钼催化剂。操作条件一般为：温度 350～400℃，压力 2～2.5MPa。

$$R_2S+2H_2 \longrightarrow 2RH+H_2S$$

b.　氧化锌脱硫　氧化锌能与硫化物生成十分稳定的硫化锌。一般用于精脱硫过程。操作条件一般为：温度～350℃，压力 2～2.5MPa。

$$H_2S+ZnO \longrightarrow ZnS+H_2O$$

(2) 轻烃蒸汽转化

$$C_nH_{2n+2}+nH_2O \longrightarrow nCO+(2n-1)H_2$$

$$CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2$$

上面两个反应式中前者为吸热反应，高温、低压、高的水/碳比有利于转化反应的进行。后者为放热反应，低温有利于变换反应的进行。由于变换反应放热量少，所以总的转化反应为强吸热反应。

转化反应采用镍催化剂。操作条件：温度 480～850℃，压力约 2MPa。从转化炉出来的转化气中含氢约 60%～70%，CO 约 13%，CH_4 约 4%。

温度、压力和水/碳比是影响轻烃水蒸气转化的主要操作参数。

a.　温度　轻烃蒸汽转化反应总体来说是一个强吸

热反应。因此，提高反应温度，有利于平衡向生成CO和H_2的方向移动，使甲烷含量降低。但是提高反应温度受到反应炉管最高允许壁温的限制。例如：转化炉管材质为HK-40时，在设计壁温为954℃、设计压力为2.42MPa时，炉管使用寿命为10年；当在压力不变的情况下，把管壁温提高20℃即升至974℃，这时，炉管的使用寿命将缩短至5年[64]。通常把转化炉管的出口温度控制在780～830℃。

b. 压力　提高反应压力对转化不利。但是，目前工业装置上的操作压力已提高到2～4MPa，这主要是出于降低系统能耗等技术经济方面的考虑。

c. 水/碳比　提高水/碳比，对平衡反应有利，可使残余甲烷的平衡含量减小。但水/碳比过高，会使装置的能耗增加。水/碳比过低，则会导致发生析碳反应，使催化剂失去活性，其反应式如下：

$$2CO \longrightarrow CO_2+C$$

$$CO+H_2 \longrightarrow C+H_2O$$

$$CH_4 \longrightarrow C+2H_2$$

水/碳比一般在3.5～5.0左右。

甲烷水蒸气转化时，甲烷含量与温度、压力、水/碳比的综合平衡关系见图83[70]。

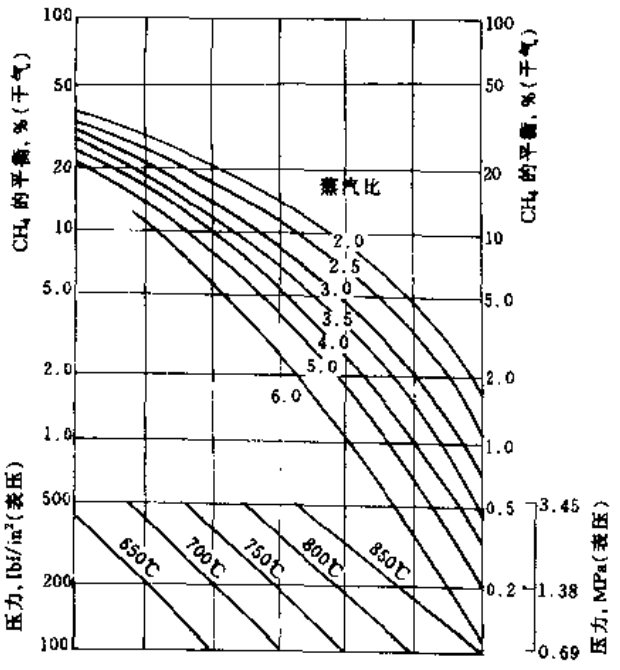


图83　甲烷含量与温度、压力、蒸汽比的关系

(3) 一氧化碳变换　从转化炉出来的转化气中含有CO约15%。为了提高氢的产量，需要经过一氧化碳变换步骤，其反应式如下：

$$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$$

由于反应为等分子可逆放热反应，所以提高压力并不能提高平衡转化率。就温度而言，降低温度，可以提高变换率，但是反应速度也下降。所以，为了解决反应速度和平衡变换率之间的矛盾，常采用高温（反应速度快）和低温（平衡常数大）两段反应。

a. 高温变换　采用Fe_3O_4/Cr_2O_3催化剂。反应条件通常为：温度350～450℃，压力约1.5MPa。变换气中CO可以下降到2%～3%。

b. 低温变换　采用Cu/ZnO催化剂。反应条件为：温度200～250℃，压力约1.5MPa。变换气中CO量可降至0.2%～0.4%。为控制不发生甲烷化副反应，反应温度不宜超过260℃。

(4) 脱二氧化碳　经过低温变换后，气体中约含有20%左右的二氧化碳，通常用以二乙醇胺为活化剂的热碳酸钾溶液来吸收，俗称苯菲尔法。溶液的重量组成为：

K_2CO_3	27%～30%	（碱性吸收剂）
DEA	3%	（活化剂）
V_2O_5	0.5%	（缓蚀剂）

其反应式如下：

$$R_2NH+CO_2 \rightleftharpoons R_2NCOOH$$

$$R_2NCOOH+K_2CO_3+H_2O \rightleftharpoons R_2NH+2KHCO_3$$

一般采取两段吸收流程。富含CO_2的低变气先在塔下部用温度较高的半贫液（约110℃）大量吸收CO_2，然后再在塔上部用温度较低的贫液（约70℃）吸收CO_2含量较低的气体，使气体中的残余CO_2含量<0.3%。通过这一步骤可以把氢纯度提高到95%～97%。

(5) 甲烷化　甲烷化是净化的最后一道工序。工业用氢通常要求CO+CO_2量<20mg/kg，而经脱二氧化碳后的氢气中还约含有CO+$CO_2$0.5%，所以必需用甲烷化反应来净化，其反应式为：

$$CO+3H_2 \rightleftharpoons CH_4+H_2O$$

$$CO_2+4H_2 \rightleftharpoons CH_4+2H_2O$$

甲烷化反应为强放热反应。每1%CO转化的绝热温升约为72℃；每1%CO_2的转化绝热温升约为60℃。

甲烷化催化剂为镍催化剂，其反应操作条件为：温度300～350℃，压力约1MPa。反应器入口含CO+CO_2约为0.3%～0.5%，出口约为20mg/kg。由于CO_2甲烷化比较困难，所以应在脱碳工序内尽量把CO_2脱去。

3.27.2. 变压吸附净化

变压吸附净化是用变压吸附代替低温变换、脱二氧化碳和甲烷化的过程。

变压吸附净化法的制氢流程见图84。

(1) 工艺过程　变压吸附法是利用吸附剂在相同压

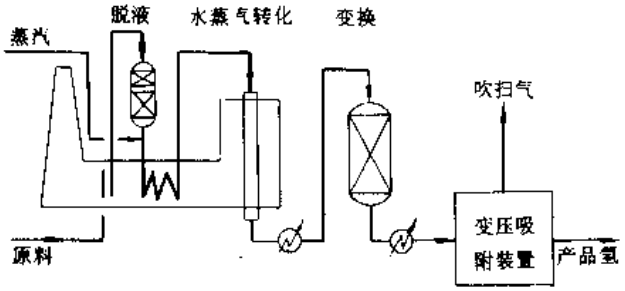


图 84　变压吸附净化法制氢流程示意图

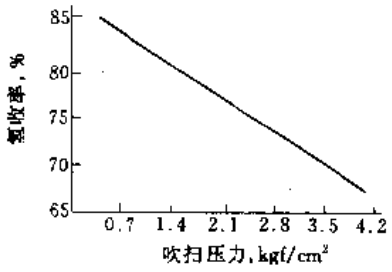


图 86　吹扫压力对氢收率的影响

$1kgf/cm^2=98kPa$

力下对混合气体中各组分的吸附能力不同来进行提纯的一种工艺过程。不希望要的组分应在高压下有较大的吸附能力，在低压下有较小的吸附能力，而且要求吸附能力随压力升降的变化要大；理想组分（氢）则无论在高压或低压下都只有较小的吸附能力，而且要求随压力变化的改变不明显。

变压吸附法提纯氢气常用的吸附剂是分子筛和活性碳，两种吸附剂组合使用。

分子筛对气体的吸附顺序是：

$$H_2 \ll N_2 < CH_4 < CO < CO_2$$

活性炭对气体的吸附顺序是：

$$H_2 \ll N_2 < CO < CH_4 < CO_2$$

根据活性碳和分子筛对杂质组分的不同吸附特性，通常把活性碳放在吸附床的下层，分子筛放在上层。为了脱除可能带进来的水份，在床层底部装一些活性氧化铝。当气体从吸附器底部进入床层时，根据吸附能力的大小次序，H_2O、CO_2、CH_4、CO 被依次吸附下来，剩余的 CO 又被上层的分子筛吸附，从而获得高纯度的氢。

吸附压力和吹扫压力（废气压力）氢收率的关系见图 85 和图 86。

由图 85 可见，在一定的压力范围内，杂质的吸附量和氢的回收率随压力的升高而提高，但超过一定值后，氢收率反而下降。制氢装置中变压吸附的吸附压力一般约为 2.3MPa 左右。

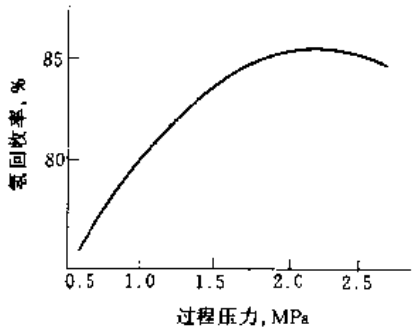


图 85　吸附压力与氢收率的关系

吹扫压力即废气压力。吹扫压力越低，氢回收率越高，吸附剂再生得越好。但考虑到废气要能直接送到转化炉做燃料，故废气缓冲罐的出口压力最低保持 0.13MPa。

（2）变压吸附净化法和化学吸收净化法的比较

a. 用变压吸附法代替常规净化法中的低温变换、脱碳和甲烷化 3 道工序，缩短了流程。而且由于自动化程度高，易于操作和维护。

b. 变压吸附法和常规净化法虽然转化部分的流程相同，但在操作条件上有很大不同。采用常规法制氢时，由于转化气中的甲烷始终保留在氢气产品中，为了得到纯度为 97%的氢气，必须把转化气中的残余甲烷含量限制在 2.3%（干基）以下。为此，应采用高的水/碳比（3.5～5.0）、高的转化炉出口温度和低的出口压力（1.4～2.1MPa）。而当采用变压吸附法时，操作条件的选择有很大的灵活性。可以在尽量减少或避免积炭的前提下降低水/碳比，提高热效率。水/碳比一般为 3～3.5。转化炉的压力可以与变压吸附法的最佳操作匹配，一般为 2.1～2.7MPa。转化气中的残余甲烷含量可以在 4～9 之间，取决于原料和燃料的价格比。价格比高，原料较贵，可按低的残余甲烷含量生产；价格比低或价格相等时，可以按较高的残余甲烷含量生产以降低转化炉的操作温度以及原料和燃料的总耗量。

c. 采用变压吸附可以得到 99.9%（体积）纯度的氢气（常规法为 95%～97%），使下游用氢装置减少排放损失量、节省动力消耗、在相同氢分压下降低设备的设计压力，节约投资。

d. 变压吸附法的氢气回收率低，约为 85%～90%。在解吸气中还含有约 20%的氢，这部分解吸气返回转化炉作为燃料使用。所以在生产相同数量的氢时，耗用的原料量大，相应增加了转化部分的投资。

所以，制氢装置提纯工艺的选择，不能只从提纯工艺本身的先进与否考虑，而应结合整个炼油厂的加工方案，特别是原料和燃料的价格比以及自产蒸汽的用途和价格等进行仔细的技术经济比较来确定。

3.27.3. 部分氧化

部分氧化法制氢工艺通常包括部分氧化、脱油烟和灰、甲醇溶液精制、一氧化碳变换和变压吸附提纯5个过程。其示意流程见图87。

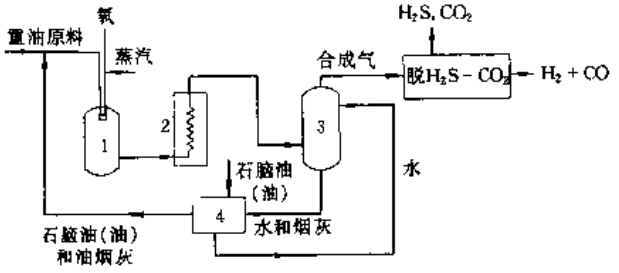


图87 部分氧化制氢示意流程

1—反应器；2—废热锅炉；3—洗涤塔；4—脱油烟和灰；

(1) 部分氧化

$$C_xH_y+\frac{x}{2}O_2\longrightarrow xCO+\frac{y}{2}H_2$$

反应温度1300～1500℃，压力6.2～6.4MPa。

反应产物90%以上为$CO+H_2$，含$CO_2<5\%$（体积），未燃烧的油烟和灰约≤5%（重量）。

(2) 脱油烟和灰 部分氧化后生成的合成气经废热锅炉发生蒸汽后被冷却至160℃左右，送去水洗脱油烟和灰。脱出的带水油烟和灰经过滤脱水后去焚烧炉焚烧。

(3) 甲醇溶液精制 脱去油烟和灰分后的粗合成气用甲醇溶液脱除硫化氢、COS、HCN和NH_3等有害杂质。硫化氢吸收塔的操作条件为：温度－30℃左右、压力5.6MPa。

经精制后的合成气中约含氢45%、CO 50%、CO_2 3%，含硫化氢和$COS<10cm^3/m^3$。

(4) 变换和变压吸附与轻烃水蒸气转化法基本相同，最后得＞99.9%的氢气。

部分氧化法的优点是只要是能用泵输送的几乎所有渣油都可以作为原料，除制氢外，还可以联产蒸汽和发电；其缺点是氧气成本高，流程长，基建投资高。

3.27.4. 低浓度氢的回收

石化厂中有不少装置排出的泄放气中含有氢，表55中列出了一些典型数据[68]。

上述泄放气中，有的可以直接利用，有的则要加以提纯。氢浓度、所含杂质以及可利用的压力是决定这些泄放气能否利用的因素。

从泄放气中回收氢气的工艺有：膜分离、吸附分离和深冷分离，其各自的特点见表56。

表55 各种泄放气中典型的含氢量

来 源	典型的含氢量，%（体积）
重整预加氢	65～90
加氢装置	
高压	75～90
低压	50～75
流化催化裂化	10～20
甲苯加氢脱烷基	50～60
甲醇装置	70～90
乙烯装置	70～90

表56 从泄放气中回收氢的工艺特征

特 征	膜分离	吸附分离	深冷分离
氢纯度，%	＜95	99.9+	95～99
氢回收率，%	＜90	75～90	90～98
回收氢的压力	≪原料压力	原料压力	可变
副产物的利用	无	无	有
原料的压力(表) MPa(psi)	1.7～2.4 (25～1800)	1.0～5.5 (150～800)	1.7～3.4 (250～500)
其他	回收氢的压力大大低于原料气的压力，需要增压 原料气中的杂质如H_2S、芳烃等对膜有损害 如含有重质烃，会影响装置的正常运行	氢回收率最低，回收氢的纯度最高 解吸气的压力很低，有时需要升压后才能进入燃料气管网 当原料中氢含量＜50%，原料气的压力(表)＜1.03MPa(150psi)时，回收不经济	投资最高，适用于规模大、有液体产品可回收利用的场合，如从天然气中回收C_3^+液体产品，并回收氢

4. 贮 运

4.1. 油品运输

油品的运输方式，一般有管线输送、船舶运输、铁路罐车运输和汽车罐车运输4种，管线输送最为经济，而且有连续、密闭、损耗小，辅助设施少等一系列优点，适用于油品运输量大，运输距离较长的场合。对埋地的长输管线要采取有效的防腐措施。对输送高粘度油品的长输管线，必须有可靠的加热和保温措施。汽车罐车运输费用较高。只适用于成品油的短途运输。

用船舶或铁路罐车运输原油时，都需在炼厂或中转站内设置必要容量的油罐，以便能在规定时间内容纳运

来的原油。此外尚需有专用的卸油设施。铁路油罐车的卸油设施包括卸油台、卸油鹤管、零位罐、转油泵等，典型的油罐车卸油流程见图 88。

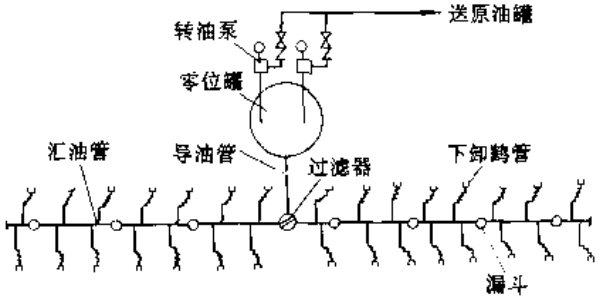


图 88　原油铁路罐车卸油流程

铁路罐车的装油也需有装油台、装油鹤管等设施，装油鹤管有大鹤管、小鹤管两种。大鹤管装车采用程序控制进行单车逐个装油，装车自动化程度高，装油台短、操作人员少，但设备较复杂，其流程示意见图 89。

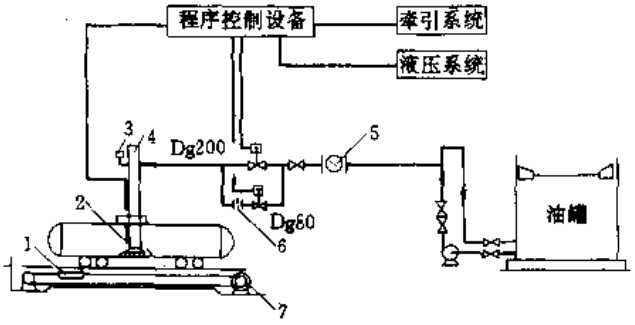


图 89　浸没式大鹤管装油工艺及控制流程

1—牵引小车；2—液位发讯管；3—真空破坏器；4—浸没式大鹤管；5—流量计；6—限流孔板；7—牵引车

小鹤管装车可同时多辆罐车装油，但需配置多个鹤管，装油台长，管线多，操作人员也多。

用船舶运输油品时，其装、卸油品一般使用装油臂，通过软管与船上接口。臂上有 3 个万向接头，能自由上下、左右转动，以适应船身的浮动。

在油品装罐车或船舶时，特别是在灌装汽油时，会引起可观的蒸发损失。可采用密闭系统将油气用吸收或吸附的方法回收，以减少损耗。但同时必须十分注意防止油气与空气形成爆炸性介质。

4.2.　油品贮存

炼油厂对原油、各种成品油以及中间油品的储存，普遍采用钢制油罐。钢制油罐大致可分为 3 类。

(1) 固定顶立式油罐　按罐顶结构型式不同可分拱形顶、锥形顶及无力矩顶 3 种。以拱形顶（图 90）居多。锥形顶一般只用于较小容积的罐，无力矩顶的顶板较薄，考虑安全等因素，已很少使用。

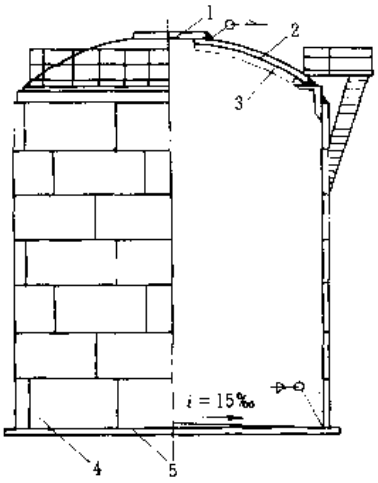


图 90　拱顶罐

1—中心顶板；2—顶板；3—筋板；4—壁板；5—底板

固定顶罐的顶部留有一定容量的气相空间，会使罐内贮存油品的蒸发损失加大，所以固定顶罐不适宜於贮存原油和轻质油品，主要用于贮存低挥发性油品及重质油品。

(2) 浮动顶立式油罐　有浮顶和内浮顶两种型式，见图 91、图 92。

浮顶罐的罐顶为一浮盘，随罐内液面上下浮动，浮盘与罐壁之间的环形空间以密封装置加以封闭。浮顶罐消除了罐顶的气相空间，从而大大降低了罐内油品的蒸发损失，适用于高挥发性油品的贮存。密封好的浮顶罐，其蒸发损耗比拱顶罐可减少 90%以上。

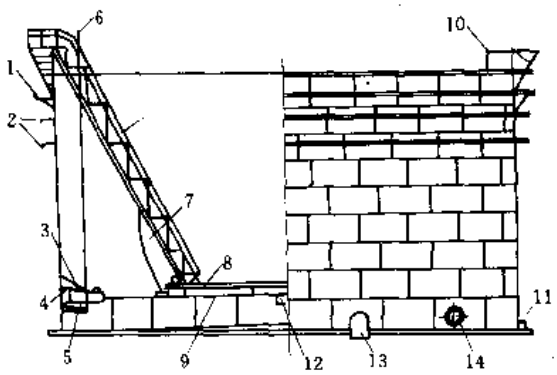


图 91　单盘式浮顶罐

1—抗风圈；2—加强圈；3—挡雨板；4—管式密封装置；5—刮蜡装置；6—量油管；7—浮顶静电导出装置；8—轨道；9—浮顶；10—导向管；11—浮顶排水管；12—中心浮仓；13—清扫孔；14—人孔

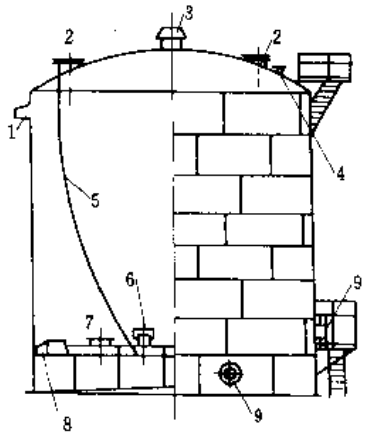


图92 内浮顶罐

1—罐壁通气孔；2—透光孔；3—罐顶通气孔；4—量油导向管；5—静电导出装置；6—自动通气阀；7—内浮盘人孔；8—密封装置；9—带芯人孔

内浮顶罐是在固定顶罐内加设浮动顶盘，既能降低蒸发损耗，又可防止雨、雪、砂尘等的侵入，适用于贮存质量要求严格的挥发性油品。

(3) 压力油罐 主要用于贮存液化石油气，及C_3、C_4的烷烃和烯烃。有卧式罐和球形罐两种型式，卧式压力罐容积通常不大于100m³，球形罐则可大至数千m³。

油品贮存的蒸发损耗，在炼厂损耗总量中占有相当大的比重，影响蒸发损耗的因素很多，例如：(a) 油品贮存温度；(b) 大气温度的变化；(c) 油品的真实蒸气压；(d) 气相空间的体积；(e) 油罐表面颜色；(f) 装、卸油周期；(g) 油罐及其辅助设施（如呼吸阀）的结构等等。在很多情况下，采取措施降低蒸发损耗，会得到有吸引力的经济偿还。

4.3. 油品调和

油品调和即是将不同油品组分或添加剂掺合在一起并使之均匀的过程。多数石油产品都是通过调和而成的。因此油品调和是炼油生产中的一道重要工序。调和的目的与作用，在于合理使用各种组分，改善油品使用性能，并使炼油厂获得较大经济效益。

油品调和通常有两种类型：一种是油品组分的调和，即将各种油品组分按所要求的比例调和成成品油或基础油；另一种是基础油与添加剂的调和。

油品调和后的性质与调和组分的性质，有的呈线性关系，有的呈非线性关系。由于油品的化学组成十分复杂，调和后油品的性质与调和组分的性质大多呈非线性关系，例如凝点为6℃的大庆直馏轻柴油与凝点为－6℃的大庆催化裂化轻柴油按1∶1调和，调和柴油的凝点为－3℃。

常用的调和方法有两种，即油罐调和和管道调和。

(1) 油罐调和 将各种调和组分（或添加剂）送入调和罐内，用泵不断地从罐内抽出部分油品通过装在罐内的喷嘴射流混合，以使罐内油品混合均匀。这种方法设备简单，管理方便，适用于批量较大，调和比例变化范围较大，和中、低粘度油品的调和。对于批量不大的成品油的调合，特别是润滑油的调和，也可在油罐内安装搅拌器采用机械搅拌调和的方法，搅拌器可从侧壁伸入，也可从罐顶中央伸入。

(2) 管道调和 管道调和是将各调和组分和添加剂按预定比例同时送入总管，应用管道混合器（常用静态混合器）使其均匀混合的方法。这种调和方法具有可减少油罐数量，节约时间，降低能耗，减少油品损耗等优点。并可在计算机控制下，实现全自动操作，适用于大批量油品的调和。

4.4. 火炬及放空设施

炼厂火炬是用于消除不可避免的烃类气体和其他可燃气体的逸散而设置的特殊燃烧器。炼厂火炬除了处理在正常操作中排出的烃类气体外，还必须有能力处理在设备故障或火灾引起的事故中所发生的排放气体。

一个典型的炼厂火炬系统见图93[71]。

这个系统由下列部分组成：

(1) 从工艺装置来的火炬总管。

(2) 分离和贮存凝结液及夹带液体的分液罐。

(3) 为预防回火而设的专用密封、水封罐或吹扫气体。

(4) 用于把燃烧器抬高到要求高度的火炬筒。

(5) 气体常明灯和点火器。

(6) 用于使火炬无烟燃烧的蒸汽注入设备。

当烃蒸气混合物在高温下泄放入火炬系统时，在管线中会发生冷却，产生凝液。这些液体如被气体夹带至火炬，即使夹带量少时，火炬也将冒烟；如夹带大量的较大液滴，则会产生火雨，因此必须设置分液罐以防止液体夹带。

当通过火炬系统的气体流量很低时，空气能从火炬头倒流入系统中，并可能由常明灯引起回火。预防回火的措施，通常有3种（实际上仅使用其中的1种或2种）：

(1) 在靠近火炬处设置一个水封罐密封。

(2) 用一定量的无氧吹扫气加入系统，以维持系统的正压，并要连续流过系统。

(3) 在燃烧器底部安装专门设计的密封器，如分子密封器、迷宫式密封器等。

火炬气体由装在火炬顶部的常明灯点燃，应认真设计常明灯，以减少燃料的消耗，并注意防护以使在不利的气候条件和火炬操作不正常的情况下，火焰也不会熄灭。常明灯用燃料气的供应应当可靠。在第一气源出故障的

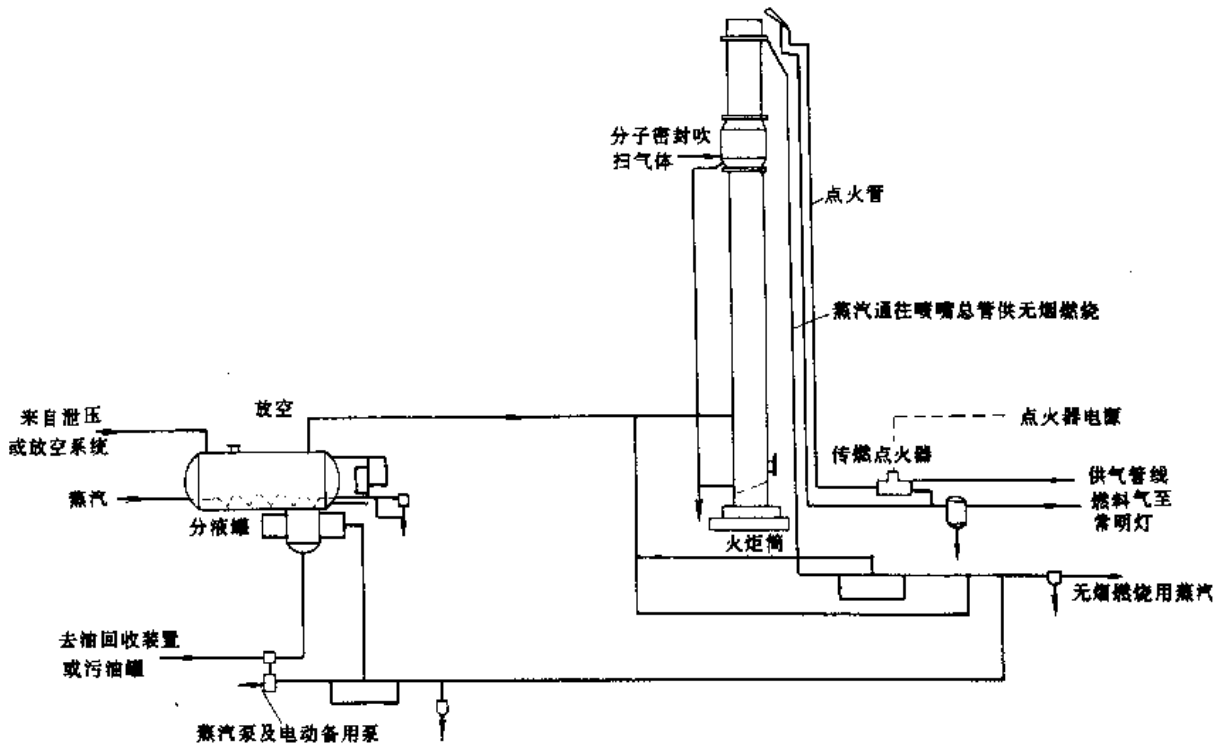


图 93　典型的蒸汽注入式高火炬装置

本图表示一个可能的火炬系统的布置及其组成部件；系统的布置将随着操作要求变化；相应地，组成部件类型、数量的选择及其应用，必须与工厂的特殊性和它们的技术条件相适应

情况下，应能自动接通备用气源。

5. 经济概况

5.1. 生产能力

表 57 为 1993 年 1 月 1 日世界各主要国家的炼油能力和主要炼油工艺过程的能力。

5.2. 投资估算

一个炼厂的建设投资费用一般包括以下各项。

(1) 界区内投资　即各个生产装置的建设费用。

(2) 界区外投资　指所有生产装置共用的一切设施所需的建设费用，包括水、电、蒸汽、压缩空气的生产和分配，原料和成品油的储存、装卸及运输，污水处理，火炬及放空系统，化验分析、仓库、食堂、维修等设施的投资。

(3) 场地费用　即为建厂而购买土地的费用。

(4) 工程费　包括设计费，工程承包费，工程监理费等。

(5) 专利使用费。

(6) 备件费。

(7) 催化剂、溶剂、化学药剂的首次装入费。

(8) 开工费。

(9) 建设期利息。

(10) 流动资金。

炼厂投资的大小与建厂地区，原油性质，加工深度，产品质量要求等有密切关系。要正确的估算炼厂投资，必需有详细的炼厂设计，各种设备和材料的价格，建设地区的人工费用和各种间接费用等资料。

对两个工艺流程和建设条件相同的装置，其投资和生产能力之间，有下列近似关系[73]：

$$\frac{\text{A 装置的投资}}{\text{B 装置的投资}}=\left(\frac{\text{A 装置的生产能力}}{\text{B 装置的生产能力}}\right)^{x}$$

许多工厂的经验表明，指数 x 的值在 0.5～0.7 之间，一般可取其平均值 0.6，但在估算生产能力大得很多的装置投资时，则 x 值可能接近于 1，这是由于大装置中有并列设备和大设备（如泵、阀门等），出现不按比例的高价而引起的。

在估算炼厂建设投资时，一般都要考虑通货膨胀因素，美国油气杂志按月公布的纳尔逊指数，是美国炼油工业所经常采用的指数。

5.3. 能源消耗和节能措施

炼油工业消耗的能量很大，据美国统计，美国炼油工

表57 世界主要国家炼油能力(1993年1月1日),(kt/a)[72]

名次	国家或地区	炼厂数	总加工能力	热加工	催化裂化	催化重整	加氢裂化	润滑油
1	美国	184	760490	93310	260010	154680	61450	10270
2	独联体	47	492550	32000	14160		2000	12100
3	日本	41	237030	3890	33740	28760	5100	2700
4	意大利	19	121020	22650	16050	13070	3550	1740
5	联邦德国	21	111650	19230	11710	16420	9030	940
6	中国	23	110000					
7	加拿大	26	93580	5600	19330	15500	10460	990
8	沙特	8	93130	3740	4380	7910	3810	
9	法国	14	92570	8810	17000	11170	700	1770
10	英国	115	92130	7750	23230	16090	2890	1140
11	墨西哥	7	76200	3280	12150	7340	930	1010
12	巴西	13	70130	2070	15830	1020		1250
13	西班牙	10	65070	9330	7850	8280	750	410
14	荷兰	6	61530	8070	6600	8130	2650	610
15	委内瑞拉	6	58350	6970	11700	380		460
16	韩国	6	57360	990		5280	1100	450
17	伊朗	8	54470	4810		4530	4660	580
18	印度	12	52340	5900	6810	1250		710
19	新加坡	5	51450	9600	1280	2710	3920	840
20	印尼	6	43010	3660	650	2730	4910	270
21	罗马尼亚	10	36860	5490	6180	4390	80	550
22	土耳其	5	35680	260	2080	2800		290
23	阿根廷	12	35470	8760	9010	1780	1200	310
24	澳大利亚	10	34900		9970	7360		1130
25	比利时	4	30350	3250	5450	4030		

注：本表换算系数：总加工能力、催化裂化、加氢裂化1桶/日历日=50t/a；热加工1桶/日历日=52t/a；催化重整1桶/日历日=43t/a；润滑油1桶/日历日=53t/a。

业消耗的能量，仅次于化学工业和冶金工业而居第三位。能耗费用在炼油成本中仅次于原油费用而居第二位。因此节约能量在炼油厂有着十分重要的经济意义。

5.3.1. 装置能耗

炼油装置的单位能耗，受装置规模、原料性质、产品要求等很多因素的影响，表58列出了几种主要炼油装置的先进能耗值供参考。

表58 一些主要炼油装置的先进能耗[74]

装置名称	能耗值 GJ/t	装置名称	能耗值 GJ/t
常减压蒸馏	0.419	加氢裂化	1.440
馏分油催化裂化	1.185	催化重整	1.250
重油催化裂化	2.232	丙烷脱沥青	1.089～0.879①
溶剂脱蜡	2.278	糠醛精制	1.110
延迟焦化	0.770	酚精制	1.176

① 分别为润滑油料和裂化料。

5.3.2. 能量损失原因

对炼油工艺过程的用能作科学的分析，是做好炼油厂节能工作的基础。值得注意的是用热力学分析指导选择节能方向时，不仅要重视能的数量，还要重视能的质量。各种形式的能量其作功的能力并不是等效的。根据其作功的能力而被区分为高位(或高能级)能量和低位(或低能级)能量。对一些典型炼油厂的热力学评价表明，有用功的损失是大量的。其损失原因主要是：

(1) 在能量密集的生产过程逸出的物流中未回收的热量。

(2) 烟道气中未回收的热量。

(3) 设备、管线的辐射、对流热损失。

(4) 蒸馏塔采用过大回流比。

(5) 在几种生产过程中未回收的位(压力)能。

(6) 催化裂化再生器烟气的热值损失。

(7) 由于电力与蒸汽生产未联合造成的损失。

(8) 其他，如蒸汽、冷凝水泄漏，油罐蒸发损失等。

在一些典型炼油厂中，第1、2两项能量损失所占的比重最大，有的甚至达50%以上。

5.3.3. 节能措施

炼油厂常用的一些节能措施如下[75]。

(1) 提高加热炉效率 加热炉是炼油厂消耗燃料最多的一类设备，提高加热炉的效率，对炼油厂是至关重要的。

a. 控制过剩空气 太多的过剩空气将导致加热炉热效率下降。为了允许燃料组成、燃料流率、空气流率和燃料与空气的混合程度出现小的波动，一般在操作中维持过剩空气量比理论空气量高5%～10%。通过监测烟气中的氧含量以控制过剩空气量。

b. 改进燃烧器设计 用效率更高的燃烧器代替旧式燃烧器，可以有效的节约燃料。好的燃烧器必须保证燃料充分雾化，使燃料与空气充分混合，火焰保持合理的几何形状。

c. 采用空气预热系统 采用空气预热系统不仅可以减少被烟气带走的热量，而且有利于燃料的完全燃烧。增设空气预热系统预计可提高加热炉效率10%～15%。对小型加热炉单独增设空气预热器在经济上不一定有利，可以考虑相近的几台加热炉合用空气预热系统。

d. 增加对流段加热面积 用扩展表面积的管子如翅片管、钉头管代替光管，以增加对流段的换热面积，可使加热炉效率提高、加热能力增加，但也招来了灰分，未燃烧的碳粒子、催化剂颗粒等沉积在翅片或钉头间，使加热炉后期操作有降低传热的危险。因此需要设置定期清扫用的吹灰措施。

e. 采用强制通风操作 自然通风燃烧器的一个缺

点是空气流动速度低，燃料和空气很难得到充分混合。强制通风燃烧器不仅可以改善这种缺点，而且还可能提高单台燃烧器的热释放量。当加热炉设有空气预热器时，必须采用强制通风系统。

f. 消除空气的泄漏　空气漏入加热炉内会增加燃料消耗，降低炉子效率，空气大量漏入加热炉中还会降低燃烧区温度，使传热速率降低。可能泄漏空气的地方包括弯头箱、观察孔、燃烧器附近的缝隙等。

g. 改进保温　加热炉外壁的辐射和对流热损失，一般为2%～3%，可增加保温层厚度或改进保温材料性能以减少热损失。

(2) 提高换热设备效率

a. 优化换热系统设计　优化换热系统设计有两个任务：一是使冷热流合理匹配，选择决定换热流程；二是决定在选定的换热流程下换热面积的分配。这两者常常是互相关联的。在选择换热流程时，温差是主要的考虑因素，然而传热系数和工艺物料可供利用的热量也是重要的因素。

b. 采用特殊结构形式的换热器　例如采用扩展表面积的换热管、折流杆换热器、换热管内加内插物等。

c. 采用防垢剂　换热器的效率，受结垢影响很大，在易结垢工艺物料一侧注入防垢剂以改善传热效率，已在炼厂中证明在许多情况下是一种成功的方法。

d. 清洗周期的最佳化　换热器在使用一段时间后由于系统变脏，效率降低。根据对换热器实际效率的观察结果制订换热器清洗计划是十分重要的，在线（不停工）清洗已在工业上广泛应用。

(3) 空气冷却器的改进　空气冷却器的负荷，常随工艺需要和环境温度而变化，如果采用恒速和恒角度的风机操作，常会过多地消耗功率。在不需要最大冷却负荷时，可用调节系统来降低电动机功率。常用的调节方法有：

a. 手动或自动操作的百叶窗。

b. 在几台风机担负同一空气冷却器的冷却负荷时，手动或自动开、停一部分风机。

c. 采用变速驱动设备如变速电动机、蒸汽透平等。

d. 采用自动调角风机。

(4) 分馏塔的改进

a. 采用高效新型塔盘或新型填料　塔盘效率和压力降是决定分馏塔节能潜力的关键性质。高效新型塔盘或填料，具有压降小，通过能力大、效率高等特点，因而可减小回流比，增加处理量，从而节约能量。

b. 使用分析仪表控制分馏产品纯度　如果分馏塔产品的纯度大大超过规格要求，就意味着采用的回流比超过了要求，多消耗了能量。用分析仪表将产品纯度控制到接近产品规格的要求，就能降低能耗和操作费用。

c. 采用热泵系统　在塔顶与塔底温差小而又需要大回流比的较难分离过程，采用将塔顶蒸汽压缩，再返回重沸器进行冷凝，以供给重沸器热量，形成闭路的热泵系统，可以节约能量。虽然热泵在应用上的优点很多，但是否采用，与全厂的热源平衡密切相关。

d. 在塔中段装设重沸器　把分馏塔所需热量集中到塔底输入，可使系统简化。但在塔的某一较高部位装设中段重沸器，会改善塔内水力学条件，从而提高塔的处理能力，并且该处的热源温位比塔底重沸器要求的低。由于各种分馏塔都有各自的特点，采用这种措施需要有经验的工程师去选择机会。

e. 改善进料和回流的分布　尽量减少雾沫夹带。

(5) 改进工艺过程

a. 工艺装置间进行热联合　例如装置间采用热出料-热进料系统，装置间工艺流体相互换热等。装置间进行热联合能使能量利用效率大大提高，但操作灵活性可能下降。

b. 采用活性好的催化剂　许多炼油工艺过程是在催化剂存在的条件下进行的，活性好的催化剂，可使在获得相同产率或产品质量的前提下，反应条件（如温度、压力等）更为缓和，这就直接导致能量的节约。

c. 采用性能优良的溶剂　使用溶解性能好，选择性强或溶液负荷较高的溶剂，可以减小溶剂比或溶剂循环量，从而节约了能量。

(6) 从工艺物流中回收能量

a. 气态物流的能量回收透平　在工艺装置中有许多可以应用气体膨胀透平的地方，但并不都经济合算。在炼油厂中，应用较多的是在流化催化裂化装置再生烟气中装设能量回收透平，其所回收的能量可达到主风机消耗功率的 0.7～1.3 倍。

b. 高压液态物流的液力透平　在高压工艺液态物流需要降压的场合，可以装设液力透平来回收其压力能。例如加氢裂化装置在高压分离器至低压分离器的管线上常常装设液力透平并用来带动进料泵。

c. 流化催化裂化装置再生烟气热能的回收　典型的流化催化裂化装置的再生操作温度约为 650℃，再生烟气中还含有大量 CO [典型的 CO 含量约为 9%（体积)]，可设置 CO 锅炉，通过燃烧 CO 回收其热能，或采用高温再生，使 CO 在再生器内完全燃烧成 CO_2，再用余热锅炉回收其热能。

(7) 蒸汽系统的改进　炼油厂中使用大量蒸汽。使蒸汽系统（包括蒸汽的生产、输送、使用和回收利用）维持高效率运转，是炼油厂节能工作的重点之一。蒸汽系统常用的节能措施有：

a. 提高转换效率，降低产汽能耗，如提高锅炉参数，实行热电联供等。

b. 按工艺用汽要求合理划分供汽压力等级，采取回收功率方式充分利用蒸汽能级。

c. 充分回收利用凝结水。

d. 加强管理、减少蒸汽用量和蒸汽泄漏。

(8) 改进设备和管线的保温 设备和管线的散热损失，是炼油厂能量损失的主要形式之一，正确的选择保温材料，确定经济的保温厚度和合理的保温结构，加强经常性的维护和检修，能取得明显的节能效果。

6. 环境保护

6.1. 污染源和允许排放指标

6.1.1. 污染源

炼油厂通过物理分离和化学反应把原油加工成各种石油产品的过程，大多是在高温下进行的。因此，需要消耗燃料和冷却水。在加工过程中排出的水，诸如原油脱盐排水、汽提蒸汽冷凝水、产品精制用水、机泵冷却水以及油罐切水等都是和油品直接接触的，使水受到污染。在催化裂化和加氢等转化和精制的过程中，原料中的硫、氮等杂质分解转化为新的化合物，随气体排出或溶入水中。再生器烧焦、加热炉、锅炉和火炬等的燃烧排烟，以及油品在贮存、中转和运输过程中的蒸发损失，都会造成大气污染。反应过程所用的催化剂、废水处理时生成的污泥等都会产生废渣。机泵运转、气体排空时会产生噪声污染。

炼厂排出的废水中主要有悬浮物、油、硫、氨、酚、氰等各种有机物和重金属等。

大气污染物中主要有硫化物、烃类、氮氧化合物、一氧化碳、颗粒物和臭味等。

废渣中主要有各种废催化剂、延迟焦化的焦粉、废白土、油罐沉淀物、污水处理场产生的污泥等。

噪声主要来自各种机泵、空冷器、火炬和气体排空等。

6.1.2. 允许排放指标

上述各种污染的产生，对人类赖以生存的环境，造成了严重的危害。为了保护和改善生活环境与生态环境、防治污染，国家、地方和各个行业部门都制订有各自的允许排放标准。

(1) 废水 根据《石油炼制工业水污染物排放标准》(GB 3551—83) 允许排放量和允许排放浓度分别见表59～表61。

表59把水污染物排放标准分为两级：第一级是指新建、扩建、改建企业；第二级是指现有企业。

表61把石油炼制企业按加工深度分为3类：Ⅰ类为燃料型炼油厂；Ⅱ类为燃料＋润滑油型炼厂；Ⅲ类为燃料＋润滑油＋炼油化工型炼厂(包括加工高含硫原油、页岩油和添加剂生产基地的炼油厂)。

(2) 废气 根据《工业“三废”排放试行标准》(GBJ4 73) 中与炼油有关的“废气”部分，见表62。

表59 石油炼制工业废水最高允许排放量，t/t原油

原油加工能力，10^4t/a	级别	
	第一级	第二级
<250	2.0	4.0
250～500	1.5	3.0
>500	1.0	1.5

表60 石油炼制工业废水中有毒有害物质最高容许排放浓度，mg/L

项目	浓度
汞及其无机化合物（按Hg计）	0.5
镉及其无机化合物（按Cd计）	0.1
6价铬化合物 （按Cr^{6+}计）	0.5
砷及其无机化合物（按As计）	0.5
铅及其无机化合物（按Pb计）	1.0

表61 石油炼制工业废水中一般有害物质最高容许排放浓度

项目	级别					
	第一级			第二级		
	Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类
pH值	6～9	6～9	6～9	6～9	6～9	6～9
石油类，mg/L	5	5	10	10	10	20
悬浮物，mg/L	50	100	100	200	200	200
挥发性酚，mg/L	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	3.0
硫化物，mg/L	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
氰化物，mg/L	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
化学需氧量，mg/L	60	100	100	120	150	200
5日生化需氧量，mg/L	30	50	50	60	80	100

表62 13类有害物质的排放标准

有害物质名称	排放有害物企业	排放标准	
		排气筒高度 m	排放量① kg/h
二氧化硫	化工	30	34
		45	66
		60	110
		80	190
		100	280
硫化氢	化工、轻工	20	1.3
		40	3.8
		60	7.6
		80	13
		100	19
		120	27

续表

有害物质名称	排放有害物企业	排放标准	
		排气筒高度 m	排放量① kg/h
氮氧化物（换算成 NO_2）	化工	20	12
		40	37
		60	86
		80	160
		100	230
一氧化碳	化工、冶金	30	160
		60	620
		100	1700

① 表中所列数据按平原地区，大气为中性状态，点源连续排放制定。间断排放者，若每天多次排放，其排放量按表中规定；若每天排放一次而延续时间又小于 1h，则二氧化硫、烟尘及生产性粉尘、二氧化碳、氟化物、氯、氯化氢、一氧化碳等 7 类物质的排放量可为表中规定量的 3 倍。

(3) 噪声　根据《工业企业噪声控制设计规范》(GBJ87—85)，见表 63、表 64。

表 63　工业企业厂区内各类地点噪声标准

地点类别	噪声限制值 dB
生产车间及作业场所（工人每天连续接触噪声 8h）	90
高噪声车间设置的值班室、观察室、休息室（室内背景噪声级）	
无电话通讯要求时	75
有电话通讯要求时	70
精密装配线、精密加工车间的工作地点、计算机房（正常工作状态）	70
车间所属办公室、实验室、设计室（室内背景噪声级）	70
主控制室、集中控制室、通讯室、电话总机室、消防值班室（室内背景噪声级）	60
厂部所属办公室、会议室、设计室、中心实验室（包括试验、化验、计量室）（室内背景噪声级）	60
医务室、教室、哺乳室、托儿所、工人值班宿舍（室内背景噪声级）	55

注：1. 本表所列的噪声级，均应按现行的国家标准测量确定。

2. 对于工人每天接触噪声不是 8h 的场合，可根据实际接触噪声的时间，按接触时间减半噪声限制值增加 3dB 的原则，确定其噪声限制值。

3. 本表所列的室内背景噪声级，系在室内无声源的条件下，从室外经由墙、门、窗（门窗启闭状况为常规状况）传入室内的室内平均噪声级。

表 64　厂界噪声限制值，dB

厂界毗邻区域的环境类别	昼　间	夜　间
特殊住宅区	45	35
居民、文教区	50	40
一类混合区	55	45
商业中心区、二类混合区	60	50
工业集中区	65	55
交通干线道路两侧	70	55

注：1. 本表所列的厂界噪声级，应按现行的国家标准测量确定。

2. 当工业企业厂外受该厂幅射噪声危害的区域同厂界间存在缓冲地域时（如街道、农田、水面、林带等），表 64 所列厂界噪声限制值可作为缓冲地域外缘的噪声限制值处理。凡拟作缓冲地域处理时，应充分考虑该地域未来的变化。

6.2.　污水处理

6.2.1.　污水来源及主要污染物

炼厂污水的来源见图 94[78]。

由图 94 可见，炼油厂的全厂性排水来自以下 8 个方面。

(1) 工艺装置和系统来的与油品直接接触的含油污水　包括电脱盐的排水，装置汽提、加热、雾化和吹扫用的蒸汽冷凝水，油品精制和洗涤用水，机泵冷却水，油罐脱水，洗罐和槽车洗涤用水，化验室用水等。

(2) 循环水冷却塔的排污水　循环水的采用，大大减少了炼厂的新鲜水用量。但是随着循环次数的增加，蒸发损失加大，使盐类等的物质不断浓缩。因此，需要不断排污和补充新鲜水以维持循环水的水质。另外，为了防止设备结垢和藻类等生长，在循环水中要加入水质稳定剂和杀菌剂等化学药物。所以排污水中也有这些物质。

(3) 水处理废水和锅炉排污水　软化水除少量用在工艺过程中以外，主要用于锅炉和废热锅炉发生蒸汽。需要用阴、阳离子交换等方法使新鲜水的质量符合锅炉用水的水质要求。离子交换树脂要周期性地用酸、碱再生和用水冲洗。因此，产生了含酸、碱的废水。另外，锅炉还要定期排污。

(4) 压舱水　炼厂建有油品水运码头时，间断性地会由油轮上排出含油的压舱水。

(5) 雨水　雨水可以分为被油品污染地区的含油雨水和未被油品污染地区的不含油污水。

(6) 生活污水。

(7) 消防用水。

(8) 基本上没有被污染的工业排水（假定净水）。

炼厂排出废水的种类和数量与加工的原油品种（如：高硫或低硫）、炼厂的类型（如：燃料型、燃料-润滑油型、

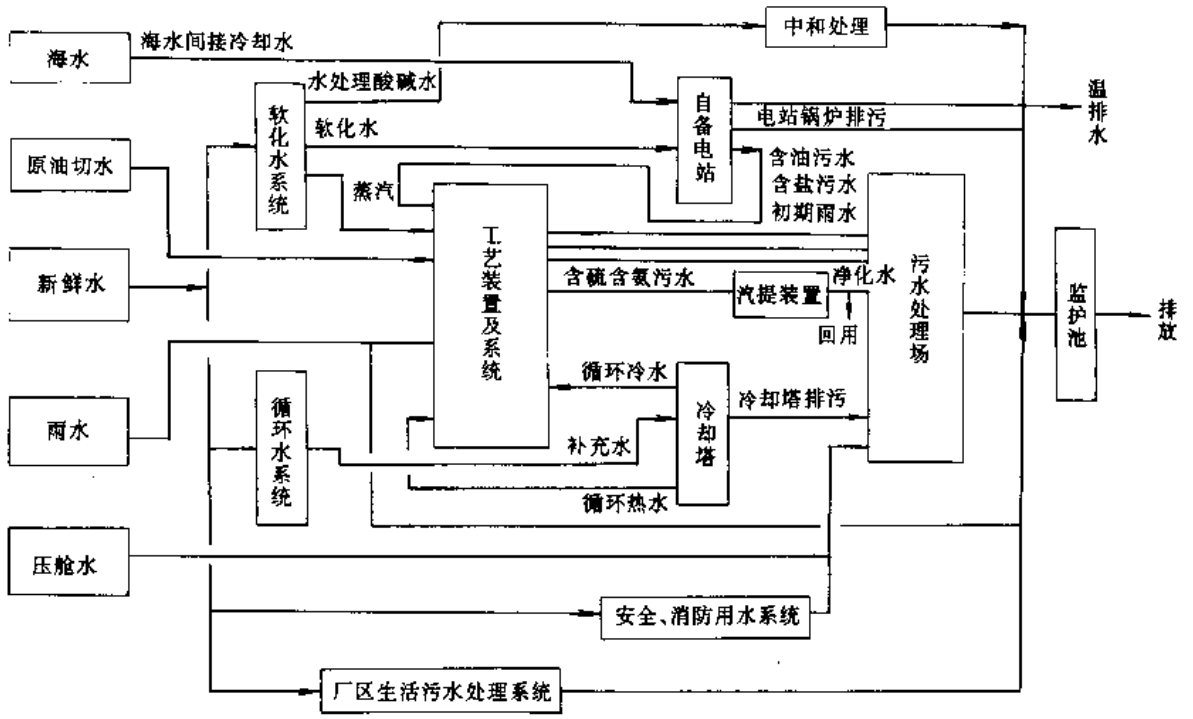


图 94 炼油厂供排水系统图

燃料-化工型)、炼厂的规模大小等有很大关系。

以某炼厂为例，其废水的主要污染物产生量见表 65。

表 65 某炼油厂废水的主要污染物量

来 源	污染物量,t/a						
	硫化物	氨-氮	油	COD	酚	甲醇	氟化物
1. 工艺装置							
常减压	82.96	16	74.4	221.6	12		
直馏油加氢	132	8.8	20.8	64.8	10.6		
催化重整	2.4	0.8	4.8	30.8			
催化裂化	1600.2	195.2	66	455.6	112.4		
加氢裂化	2112	960	9.6	340.8			
渣油加氢脱硫	4472	2236	46.4	161.6	27.5		
脱硫和脱硫醇	0.08		20.8	44.8	0.32		
气体分馏			4	4			
烷基化			2.76	11.98			16
甲基叔丁基醚			4.8	6.3		0.05	
制氢			4.8	5.4			
制硫			1.6	2.8			
小 计	8401.64	3416.8	260.76	1350.28	162.82	0.05	16
2. 系统							
罐区和装车站(间断)	12	72	360	300	36		
码头压舱水(间断)			5040	1680			
循环水场排污	0.02		14.08	21.12			

续表

注：原油加工量 5.0Tt/a，原油平均含硫 2.27%(重量)。

由表 65 可见：就工艺装置的污染物排出数量看，硫化物的量最大，然后依次是氨-氮、COD、油和酚。

(1) 水污染物的评价 对炼油厂水污染物的评价是以环保局批准的建厂地点水污染物评价标准，用计算等标污染负荷和等标污染负荷比的方法来评价的。

某污染物的等标污染负荷

$$P_i=\frac{Q_iC_i}{C_{oi}}$$

某污染物的等标污染负荷比

$$R_{ij}=\frac{P_{ij}}{\sum_{i=1}^{N}P_{ij}}\times 100\% \quad (j=1,2,3,\cdots,K)$$

某污染源的等标污染负荷比

$$S_{ij}=\frac{P_{ij}}{\sum_{j=1}^{K}P_{ij}}\times 100\%\quad (i=1,2,3,\cdots,N)$$

式中　Q_i ——含 i 污染物的废水排放量，t/a；

C_i ——i 污染物的实测浓度，mg/L；

C_{oi}——i 污染物的评价标准，mg/L；

N ——污染物的种数（$i=1,2,3,\cdots,N$）；

K ——污染源的个数（$j=1,2,3,\cdots,K$）。

炼厂水污染物评价的典型数据见表 66。

由表 66 可见：该炼厂的主要污染物是硫化物，其等标污染负荷比是 81.83%；其次是酚和氨-氮，它们的等标负荷比分别为 15.86%和 1.67%。

了解污染源的分布，弄清每个污染源废水的水质和水量，对工程上正确划分废水系统和采取有效的治理技术；管理上实行严格的控制，以达到有效的防治效果，有着重要的意义。

（2）废水的分类　对于性质类似，处理方法基本相同的废水，设置集中的废水处理场，并对这部分废水再进行合理的划分，如划分为含油废水系统，含油雨水系统，假定净水系统，生活污水系统等。

污水量是影响污水处理设施费用的最主要的直接因素。为了有效处理炼厂废水，首先需要合理划分排水系统。

通常，把某种污染物浓度特别高的废水经过预处理后排入全厂性的废水系统；把仅仅含有某一种污染物的废水进行局部处理后排放或回用。例如：从催化裂化、加氢裂化等装置排出的含硫和氮较高的废水中回收硫化氢和氨。这样既回收了有用的物质，又减轻了污水处理场的负荷（减少了 COD 和 BOD_5）。又如对焦化装置含焦粉的冷焦水、切焦水进行局部处理，沉淀后回用等。

在源头处对某些废水进行预处理，还有利于回收副产物。如果把这部分废水汇入全厂性总的废水中然后再治理，就不经济了。

炼油厂废水的分类见表 67。

（3）炼厂废水的分级控制和预处理　为确保污水处理场的正常运行和处理效果，对各级污水严格实行分级控制，加强预处理。凡达不到进污水处理场控制指标的污

表 66　某炼油厂水污染物评价表

装置名称（$j\to K$）	污染物（$i\to N$）							小计 $\sum_{i=1}^{N}P_{ij}$
	硫化物	氨-氮	油	COD	酚	甲醇	氟化物	
常减压								
等标污染负荷	829.6	8	148.8	22.16	1200			2208.56
污染物等标污染负荷比	37.56	0.36	6.74	1.00	54.34			
直馏油加氢								
等标污染负荷	1320	4.4	41.6	6.48	1060			2432.48
污染物等标污染负荷比	54.27	0.18	1.71	0.26	43.58			
催化重整								
等标污染负荷	24	0.4	9.6	3.08				37.08
污染物等标污染负荷比	64.72	1.08	25.89	8.31				
催化裂化								
等标污染负荷	16002	97.6	132	45.56	11240			27517.6
污染物等标污染负荷比	58.15	0.35	0.48	0.17	40.85			
加氢裂化								
等标污染负荷	21120	480	19.2	34.08				21653.28
污染物等标污染负荷比	97.54	2.21	0.08	0.17				
渣油加氢脱硫								
等标污染负荷	44720	1118	92.8	16.16	2750			48696.96
污染物等标污染负荷比	91.83	2.30	0.19	0.03	5.65			
其他装置								
等标污染负荷	0.8		77.52	7.53	32	0.016	16	133.87
污染源等标污染负荷比	0.59		57.9	5.62	23.9	0.01	11.95	
小计 $\left(\sum_{j=1}^{K}P_{ij}\right)$	84016.4	1708.4	521.52	135.05	16282	0.016	16	102679.83
污染源等标污染负荷比	81.82	1.66	0.51	0.13	15.86		0.02	
位次	1	3			2			

水都要采取相应的预处理措施。

表67 炼油厂废水的分类[77]

类别	废水系统	主要来源	主要污染物	处理原则
全厂集中处理的废水	含油废水	工艺过程与油品接触的冷凝水、介质水、生成水、油品洗涤水、油泵轴封水、化验室排水	油、硫、酚、氰、COD、BOD	在装置或油罐区预隔油后排入污水处理场处理
	含油雨水	受油品污染的雨水	油	部分与含油废水合流，其余隔油排放
	循环水排污	循环冷却水	油、水质稳定剂	污水处理场处理
	油轮压舱水	输油船压舱水	油	隔油或隔油+溶气气浮后排放
	假定净水	无污染物的工业净水	偶尔带少量油	排放或隔油排放
	生活污水	生活设施排水	BOD	入污水处理场或生活污水处理场处理后排放
预处理的废水	酸碱废水	软化水处理排水	酸、碱	中和处理后排放
		工艺酸洗、碱洗后的水洗水	酸、碱、油、COD	中和后排污水处理场处理
	含铬废水	机修电镀废水	Cr^{6+}	局部处理后排放
	含硫废水	油品、油气冷凝分离水、洗涤水	硫、油、COD	预处理后供工艺过程二次使用或排污水处理场处理
	含酚废水	催化裂化装置排水	酚	预处理后排污水处理场
	含油废水	油品、油气冷凝器	油	预隔油后排污水处理场
	高COD水	页岩干馏废水	COD值≥10000 mg/L	湿式氧化、焚烧或厌氧-好氧处理
	冷焦、切焦水	延迟焦化除焦废水	油、悬浮物	局部处理后回用

以某炼油厂的废水系统划分为例，说明该厂所采取的预处理措施。

该厂的废水系统划分见图95。

该厂要求进污水处理场的水质标准见表68。

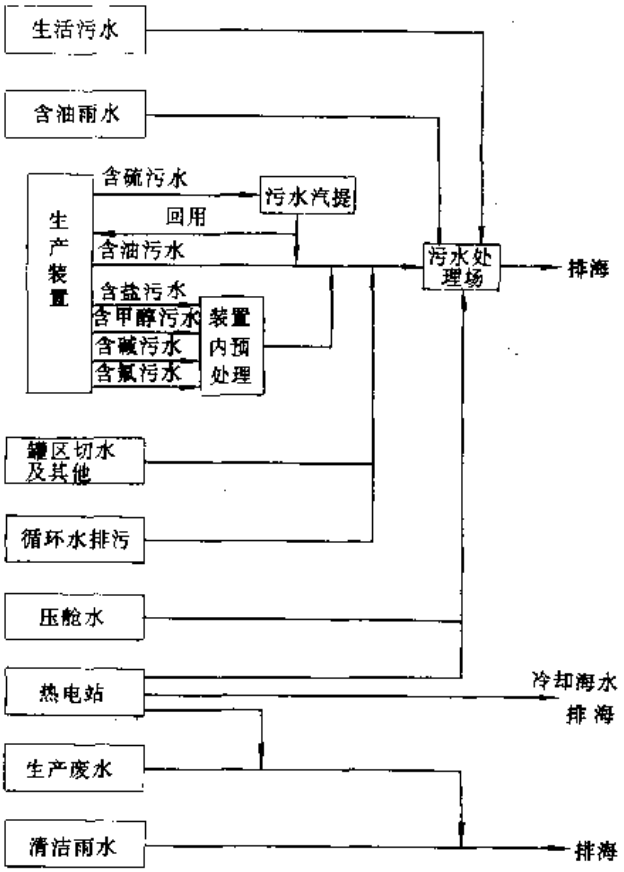


图95 某炼厂废水系统划分

表68 进污水处理场的水质标准

项目	控制指标
水温，℃	<40
pH值	6～9
油，mg/L	500～1000
COD_{Cr}，mg/L	<800
BOD_5，mg/L	<350
挥发酚，mg/L	<50
氰化物，mg/L	<1.0
硫化物，mg/L	<20
悬浮物，mg/L	<200
氨-氮，mg/L	<40

6.2.2. 污水治理

(1) 预处理 各类污水采取以下预处理措施。

a. 含硫污水 用水蒸气汽提法脱除硫化氢和氨。污水的pH值低有利于脱硫，pH值高有利于脱氨。硫化物的脱除率可达到96%～99%，氨的脱除率可达40%～95%。注意调节和控制污水的pH值、操作温度以及硫化物和氨的分压，可以得到最大的硫和氨的脱除率。净化水

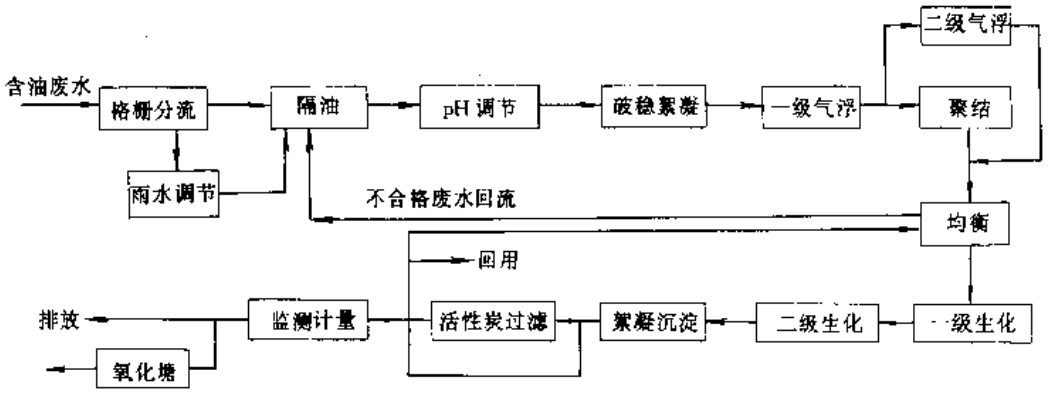


图 96　炼油厂含油废水处理流程示意

80%返回装置回用，剩余部分去污水处理场进一步处理。

b. 含甲醇污水　在 MTBE 装置内设甲醇回收塔回收甲醇，塔底排出的污水中含甲醇<500mg/L 进入含油污水系统去污水处理场处理。

c. 含氟污水　在装置内经加碱和氧化钙沉淀处理后，上层清液中的氟浓度<10mg/L，进入含油污水系统。

d. 罐区污水　在轻质油罐区采取二次切水措施，使污水中的油含量<500～600mg/L，进入污水处理场。

e. 生活污水　由于可能带有细菌，应经过杀菌处理后，去污水处理场进一步处理。

f. 压舱水　因间断排放量大，为防止对污水处理场的冲击，应设有缓冲罐，然后经隔油、浮选后排放。

g. 含油雨水　因负荷变化很大，也应采取缓冲储存措施，然后再均匀地排入污水处理场进行处理。

(2) 含油废水处理　含油废水的处理流程见图 96[77]。

含油废水的处理主要由 4 部分组成：隔油、气浮、生物处理和后处理。各部分的主要方法及功能见表 69。

在污水处理场中除上述废水处理系统外，还包括污泥处理和处置，以及污油的回收。油泥、浮渣和剩余活性污泥一般分别经浓缩、脱水后综合利用或焚烧；污油一般加热脱水后回收。

对于流程中不同方法的选择，应根据效果及技术经济比较后决定。

表 69　含油废水处理的步骤、方法和功能

步　骤	方　法	去除的主要污染物	预处理及功能
隔油	平流隔油池(API) 斜板隔油池(CPI) 油水分离罐	浮油及粗分散油	格栅　去除粗大杂质 沉砂—去除泥砂
气浮(或聚结)	溶气气浮 喷射气浮 转子气浮 聚结过滤	细分散油和部分乳化油	均衡—均匀水质 调节 pH—中和，保证合适的 pH 值 破乳化絮凝—破乳化使小颗粒凝聚
生物处理	完全混合式合建式曝气池 推流式分建式曝气池 深层曝气池 氧化沟 塔式生物滤池	酚、氰、BOD_5、COD 等	隔油－去除油 气浮—进一步去除油 均衡—均匀水质 预曝气—充氧 预过滤　进一步去除悬浮物
后处理	过滤 絮凝沉淀 活性炭吸附 臭氧氧化	油、悬浮物及难以生物降解的物质	生物处理去除能被生物降解的有机物

6.3.　废气处理

6.3.1.　废气污染源

炼厂废气污染主要来自以下几个方面：

(1) 加热炉、锅炉等由于燃烧产生的废气，火炬放空油气燃烧和污泥焚烧产生的废气。

(2) 工艺过程排出的废气，如催化裂化催化剂再生烧焦产生的废气，硫回收产生的尾气等。

(3) 原油和产品在中转装卸过程中产生的油气排空。

(4) 原油和油品在油罐储存过程中由于温度、气压、风等影响造成的油品呼吸损失。

(5) 工艺设备和管道在与阀门和法兰的连接处以及机泵在轴封处的泄漏。

(6) 污水处理场和下水井等处由于密封不好而造成的油品挥发损失，以及在工艺生产过程中不凝气的放空等。

以上除加热炉、锅炉、烧焦等可以从燃料量(或烧焦量)计算出它们排入大气的污染量外，其余几项都比较难以定量确切地说出它们向大气的排放量。

一个年加工10Mt原油，含硫1.5%（重量）的典型炼油厂排出的大气污染物参见表70[78]。

由表70可见，颗粒物、SO_x、CO和NO_x主要来自加热炉和锅炉；而烃类则主要来自贮罐的贮存、中转，设备泄漏以及污水处理场的敞口设备。

表70 10Mt/a典型炼厂排放的大气污染物，kg/d

来 源	颗粒物	SO_x	CO	烃类	NO_x
工艺装置					
常减压蒸馏	1398.32	2905.6	241.98	241.98	2419.82
馏分油加氢精制	20.43	29.06	17.25	29.69	235.17
直馏石脑油加氢精制	8.17	11.80	6.81	11.67	93.98
直馏重石脑油重整	753.64	1616.24	130.30	130.75	1302.98
重馏分油加氢精制	148.00	319.16	25.88	25.42	257.42
催化裂化	56.30	79.90	48.12	82.17	646.95
CO锅炉	222.91	1371.08	116.22	72.64	2891.98
加氢裂化	59.47	83.99	49.94	488.96	503.94
加氢裂化重石脑油重整	749.1	1607.16	129.39	129.84	1295.72
丙烷脱沥青	282.39	401.34	21.79	36.77	297.82
脱沥青油加氢精制	13.17	19.07	11.35	19.07	152.54
HF烷基化	0.18	0.27	0.18	0.32	2.27
轻烃回收	4.99	6.81	4.18	7.13	56.75
C_5/C_6异构化	47.67	102.15	8.40	8.26	82.17
制氢	780.88	156.63	156.18	153.45	3128.06
小计	4545.62	8710.26	967.97	1438.12	13367.57
贮罐					
原油				3427.7	
汽油				2292.7	
中间馏分油				44.04	
重质燃料油				忽略	
污泥焚烧	163.89	272.4	60.38	19.07	231.54
制硫尾气处理	1.41	1616.24	1.18	2.09	16.34
其他				27648.6	
总 计	4710.93	10598.90	1029.53	34872.32	13615.45

据报道[79]，由于设备泄漏造成的大气挥发性有机物污染量约占50%～60%、中转装卸约占20%～30%、污水处理约占10%～15%、油罐储存约占10%～15%。

对"泄漏"的定义各地方当局有不同的规定。目前在美国炼油厂的"泄漏"水平为10000cm³/m³；对化工厂则规定：阀门和法兰的"泄漏"水平为500cm³/m³，机泵等转动设备为1000cm³/m³。但是在有些地区更严，把阀门、法兰、取样系统和泄压阀的"泄漏"定义为100cm³/m³，而机泵为500cm³/m³[79]。

6.3.2. 废气污染防治

(1) 粉尘 炼油厂的粉尘主要来自固体催化剂或白土等的装卸。

对催化裂化装置再生器排烟中的粉尘控制大多采用旋风分离器除尘。一般采用两级旋风分离除尘，当后面接有烟气轮机等能量回收设备时，为保护设备，还采用三级旋风分离除尘，可使烟气中所含的催化剂浓度降至0.2～0.3g/m³。

当环境保护要求更严格时，在烟气能量回收装置之后还可以增设电除尘，电除尘的效率可达90%～95%。

对减少催化剂和白土等固体物料装卸时产生粉尘污染，可采用密闭式装卸系统。

(2) 硫化物废气 SO_x主要来自燃烧废气，如锅炉烟气、催化裂化催化剂再生烟气和硫黄回收尾气的焚烧烟气。

含硫污染物的防治方法，首先是选用低硫燃料，其次是在燃烧过程和燃烧后进行脱硫。

a. 使用脱（氧化）硫剂 为减少催化裂化催化剂再生烟气中的硫含量可采用脱（氧化）硫剂。

脱（氧化）硫剂是使硫在再生器中被氧化成SO_2和SO_3，以硫酸盐的形式被吸附在催化剂上，并随着催化剂转移至反应器，被还原和水解成硫化氢。硫化氢再随干气排出，去气体脱硫和硫回收装置回收硫黄。通常再生烟气中约60%～80%的硫可转化成为硫化氢。

b. 硫黄回收 硫黄回收装置是把由气体脱硫装置来的含硫气体和由酸性水汽提装置来的酸性气，用克劳斯反应机理将其中的硫转化成硫黄。根据当地环境保护法规的要求采用适当的回收流程，硫黄回收率可达95%～99%。

c. 硫回收尾气处理 常用的工艺是Scot法。该法在催化剂的作用下，用氢气把硫黄尾气中的硫化物还原生成H_2S，然后再用溶剂吸收H_2S，溶剂再生时放出的酸性气返回硫黄回收装置。

该法的优点是硫黄的总回收率高，可达99.9%（以硫回收装置收率为95%计），缺点是投资偏高。

(3) 氮氧化物（NO_x） 对NO_x的防治途径，一方面是改进工艺减少NO_x的产生，另一方面是对生成的

NO_x进行处理。

改进工艺设备或燃烧方法可以减少 NO_x的生成。

例如：合理的喷嘴构造和布置，使燃料雾化的角度变窄和易于控制火焰温度等[78]都可以抑制 NO_x的生成。

NO_x的处理方法有催化剂还原法（在催化剂的作用下把 NO_x还原为无害的氮气）和液体吸收法（如用碱液把 NO_x吸收生成硝酸盐等）。

处理方法的选择应根据 NO_x尾气浓度选用不同的方法，如排放要求不严，可采用湿法技术。

(4) 一氧化碳（CO）　减少 CO 的最好办法是使燃烧完全。

(5) 烃类　烃类污染防治的方法是：尽量回收利用放空气体；改进工艺设备减少油品的挥发损失；选用密封性好的阀门、法兰垫片和机泵等。

为了减少油品储存时的挥发损失，可选用浮顶油罐和内浮顶油罐；把同一种油品的多个储罐的气相连接起来，使一个油罐收油时的气体作为另一个出油的油罐的补充，实现气体平衡；采用密闭装车和油气回收设施；采用浸没式装车，减少飞溅损失；在污水处理方面采取加强管理减少污水量和烃类的浓度、采取加盖等形式减少与空气和水的接触面积[79]。

6.4.　废渣处理

6.4.1.　污 染 源

炼厂废渣基本上可以分为两大类，一类是间歇产生的，另一类是连续产生的。间歇产生的废渣有：容器和储罐内的沉淀物、工艺装置中产生的废白土、废催化剂等。连续产生的废渣有：催化裂化装置产生的废催化剂粉尘、延迟焦化装置产生的焦粉、污水处理场的油泥、浮渣和污泥等。

6.4.2.　废渣治理

各种废渣的性状差异很大，一般可按其对人体及环境危害的程度，分为一般固体废弃物和有毒、有害固体废弃物。对于后者必须经过无害化处理，或者使其与人类的生活、生产圈隔绝，以免造成对大气、水体和土壤的污染。通常对经过无害化处理后废渣采用土地掩埋法处理。

污水处理场污泥的特点是：含水率高，一般在 99% 以上。一个加工 2.5Mt/a 原油的炼油厂，其污水处理场的污泥数量及性质见表 71。

污泥的处理一般经过浓缩、脱水和焚烧 3 个步骤处理。

(1) 浓缩　浓缩的方法有重力浓缩法和浮选浓缩法。

重力浓缩法是依靠比重的差异使污泥与水分层，然后将水脱出。为了加快沉降速度，还可向污泥中加入少量化学药剂，使污泥凝聚，改善污泥的脱水性能。

表 71　污水处理场的污泥量及性状[78]

污泥名称	含水率 %	废渣量 m^3/h	密　度 g/cm^3	油 mg/L	硫化物 mg/L	酚 mg/L	COD mg/L
池底泥	99～99.5	0.1～0.5	1.03～1.1	5754	103	9	22895
浮渣	99～99.2	0.3～0.7	0.97～0.99	1531	94	5	42186
剩余活性污泥	99.5～99.8	1～1.2	0.97～0.99	187	4	2	15370

对于漂浮而不下沉的固体，或者沉降速率小、松散度大的污泥，常采取浮选浓缩法（与废水的溶气浮选法相同）。采用这一方法浓缩污泥时，含水率可降至 94% 左右。

(2) 脱水　脱水的方法可以采用压滤法、离心过滤法和真空过滤法。为提高污泥和水的过滤性能常使用助滤剂。

(3) 焚烧　当无法采取综合利用或其他处置措施时，可进行焚烧处理。

6.5.　噪声防治[77]

6.5.1.　噪声源及其特征

炼厂的噪声源主要来自加热炉、泵和压缩机、风机、空冷器、电动机、调节阀、管道和放空火炬等设备。

炼油厂的噪声源种类多、强度高，且大部分设备为露天布置，所产生的噪声具有下述特征。

(1) 连续的稳态噪声　由于炼油厂的生产是连续进行的，所产生的噪声多为连续的稳态噪声，而且在厂区，夜间和白昼的环境噪声相差不大。

(2) 低、中频为主的气流噪声　炼厂所产生的噪声主要是机泵产生的中、高频气流噪声，加热炉、气压机和风机所产生的低频气流噪声。这些噪声的声压级多在 85dBA 以上，甚至高达 100～110dBA。由于高频声在传播过程中衰减得比低频噪声快，所以从整体上讲，炼油厂的噪声以低、中频气流噪声为主。

(3) 声场特性　炼油厂的设备多布置在露天，在半自由声场中以一定的高程传播。由于没有厂房等建筑物的隔声衰减，故厂区内环境噪声高，对周围环境影响较大。

6.5.2.　噪声治理

噪声的治理可以从声源、声的传播途径和受声者的个人防护 3 个方面进行。

降低声源噪声的方法有：采用低噪声电机、低噪声风机等；在放空口加消声器；对机械设备采取减振措施等。

从声的传播途径降低噪声的方法有：在总图布置时考虑噪声源与其他建筑、设备等相互之间的关系，利用建筑物、地形作为声屏障，以阻挡或减轻噪声的影响；利用声的指向性，改变放空口的朝向，使其噪声朝向对噪声影响相对不敏感的地区等。

在噪声大、治理困难但操作人员接触时间短的场所可考虑配备个人防护用具。

为了有效地对炼厂的各种噪声源加以控制，除选用低噪声的设备，加隔声罩和消声器以及采取减振等措施以外，还应对管路设计予以足够的重视，因为虽然管道的噪声级不高（一般不超过90dBA），但其影响范围较广。例如要避免由于管径突变、流向突变，形成湍流而发出大的噪声，还要避免管道内液体的流速突变（由于阀门控制机构的突然启闭）使液体压力急剧上升而发出"水锤声"。

参考文献

[1] 侯祥麟主编，《中国炼油技术》，13页，中国石化出版社，北京，1991年。

[2] Nelson, W. L., "Petroleum Refinery Engineering", 4th ed., p. 220, McGraw-Hill, New York, 1969.

[3] 日本揮発油株式会社，"石油、気体的有効利用計画·設計工程公司的機能"，日本揮発油株式会社。

[4] 林世雄主编，《石油炼制工程》，第2版，上册，349页，石油工业出版社，北京，1990年。

[5] 张福贻等译，《炼油工艺手册》，41页，《炼油设计》编辑部，洛阳，1988年。

[6] Aridan, A. A., "FCC is Far from Being a Mature Technology", *Oil and Gas J.*, **90** (20), 59 (1992).

[7] 同[5]，40页。

[8] 林世雄主编，《石油炼制工程》，下册，225～226页，石油工业出版社，北京，1988年。

[9] 陶宗乾等，"固定床加氢技术的研究"，炼油设计，**24** (2), 11 (1994)。

[10] 郁祖庚等译，《重油加工手册》，40页，安徽科学技术出版社，合肥，1986年。

[11] 同[10]，40～41页。

[12] 同[10]，45页。

[13] "Refining Handbook, 92", *Hydrocarbon Processing*, **71** (11), 208 (1992).

[14] 孙宗海等，《石油芳烃生产工艺与技术》，17～19页，化学工业出版社，北京，1986年。

[15] 同[14]，21页。

[16] 炼油设计编辑部编，《国外炼油工艺方法手册》，99页，炼油工艺设计技术中心站，洛阳，1983年。

[17] Meketta, J. J., "Petroleum Processing Handbook", 1st ed., p. 704, Mareel Dekker, Inc., New York, 1992.

[18] Attane, E. C. et al., "Unionfining: A General Purpose Modern Hydrotreating Process", 36th Midyear Meeting of the American Petroleum Institutes Division of Refining, San Francisco, Calif., May 12, 1971.

[19] UOP 1995年技术交流资料（内部资料）。

[20] Meisel, S. L. et al., "Recent Advances in the Production of Fuels and Chemicals over Zeolite Catalysts", Lea Friend Symposium, American Chemical Society, Chicago, Illinois, Aug. 30, 1977.

[21] Donnelly, S. P., Green, J. R., "Recent MDDW Process Improvements", Japanese Petroleum Institute Symposium, Oct. 2～3, 1980.

[22] Chen, N. Y., Gorring, R. L. et al., *Oil and Gas Journal*, (June 6), 165 (1977).

[23] Perry, R. H. et al., "Use of CAT Cracking and Hydrodewaxing to Maximize Distillate Production", API Refining Department, 43rd Midyear Meeting, Toranto, Ontario, Canada, 1978.

[24] "UOP Process Technology Merox".

[25] 《轻质油品脱硫醇资料汇编》，石油工业部科学技术情报研究所，北京，1981年。

[26] "UOP Merox 1984, 25 Years of Treating Experience", p. 4.

[27] "The UOP Merox Process for NGL Treating", 40th Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conference, p. 3, p. 15, Mar., 1990.

[28] "Merox Processes for Caustic Minimization and Management", p. 22, 1993 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1993.

[29] "UOP Merox Process, Fixed Bed Minimum Alkali Injection Application", UOP, April, 1989.

[30] "Gas Processes' 94: A Spocial Report", *Hydrocarbon Processing*, **73** (4), 93 (1994).

[31] B. Д. 古尔维奇等著，温乃言译，《石油炼制中的选择性溶剂》，8～9页，53～70页，197～248页，石油工业出版社，北京，1957年。

[32] 《中国大百科全书·化工》，541页，中国大百科全书出版社，北京，1987年。

[33] 同[2]，pp. 374～394.

[34] 石油七厂编，《润滑油溶剂脱蜡》，72～77页，94～117页，石油化学工业出版社，北京，1976年。

[35] 同[31]，8～9页，149～194页。

[36] 同[32]，82～83页，541页。

[37] 同[2]，pp. 347～373.

[38] 同[31]，1～52页。

[39] 同[2]，p. 293，pp. 308～313.

[40] 同[2]，pp. 320～324，pp. 335～342.

[41] Chaput, P. et al., *Hydrocarbon Processing*, **71** (9), 51 (1992).

[42] Hutson, T. Jr., Hays, G. E., "Reaction Mechanisms for Hydrofluoric Acid Alkylation", pp. 6～24.

[43] 同[2]，p. 737.

[44] 同[42]，p. 28.

[45] 《菲利浦斯HF烷基化全球性技术讨论会议录（1984）专辑》，2页，《炼油设计》编辑部，1986年。

[46] 同[42], p. 29.
[47] J. H. 加里、G. E. 汉德韦克著，王加纬、胡德铭译《石油炼制技术与经济》，第二版，100 页，中国石化出版社，北京，1991 年。
[48] 中国石油化工总公司生产管理部主编，《国外炼油装置生产技术水平》，249～250 页，中国石油化工总公司催化裂化情报站，洛阳，1987 年。
[49] Chang, E. J., Leiby, S. M., *Hydrocarbon Processing*, **71** (2), 41 (1992).
[50] Brockwell, H. L. et al., *Hydrocarbon Processing*, **70** (9), 133 (1991).
[51] Lander, E. P. et al., "The MTBE Solution: Octanes, Technology and Refinery Profitability" (AM-83-50), p. 20, 1983 NPRA Annual Meeting.
[52] Obenaus, F., Droste, W., *Erdol und Kohle*, **33** (6) 272 (1980).
[53] Ignatius, J. et al., *Hydrocarbon Processing*, **74** (2), 51 (1995).
[54] Wang, J. S. et al., "China MTBE Production Technology"(AM-91-48), p. 4, 1991 NPRA Annual Meeting.
[55] 《炼油工艺手册》，30 页，《炼油设计》编辑部，1988 年。
[56] Nelson, W. L., "Petroleum Refinery Engineering", 4th ed., p. 726, pp. 731～732. McGraw-Hill, New York, 1958.
[57] 同[47]页。
[58] IFP: Upgrading of Light Unsaturated Fractions (内部资料).
[59] 张沛生等，炼油设计，**25** (5)，13 (1995)。
[60] 柳永行等编著，《石油沥青》，3 页，石油工业出版社，北京，1984 年。
[61] 《化学工程手册》，第 17 篇，82～86 页，化学工业出版社，北京，1985 年。
[62] 同[2], pp. 374～383.
[63] 侯芙生主编，《炼油工程师手册》，300～303 页，石油工业出版社，北京，1995 年。
[64] 同[8]，520～521 页。
[65] Nitin M. Patel et al., *Oil & Gas Journal*, (Oct. 3), 55 (1994).
[66] Schulman, B. L. et al., "New Routes-Processes and Uses for Minimizing Heavy Oil Production", p. 5, 1994 NPRA Annual Meeting.
[67] Schulman, B. L. et al., *Hydrocarbon Processing*, **72** (12), 100C～100F (1993).
[68] Abrardo, J. M. et al., *Hydrocarbon Processing*, **74** (2), 43～49 (1995).
[69] Cromarty, B. J. et al., "Effective Steam Reforming of Mixed and Heavy Hydrocarbon Feedstocks for the Production of Hydrogen", p. 3, NPRA Annual Meeting, 1995.
[70] "The Uhde Reformer —— High Temperature and High Pressure Service", p. 8.
[71] 中国石油化工总公司设备设计技术中心站，《美国石油学会文件选编——油品储运部分》，187 页。
[72] *Oil and Gas J.*, **90** (51), 34 (1992).
[73] 同[17]，156 页。
[74] 王丙申等，"炼油节能的现状与方向"，炼油设计，**23** (1)，(1993)。
[75] 《炼油设计专辑·美国炼油厂和蒸馏的节能》，15～30 页，《炼油设计》编辑部，洛阳，1982 年。
[76] 同[63]，1175～1176 页。
[77] 刘天齐主编，《石油化工环境保护手册》，259 页，烃加工出版社，北京，1990 年。
[78] Marshall Sittig, "Petroleum Refining Industry —— Energy Saving and Environmental Control", p. 44, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1978.
[79] Siegell, J. H., *Hydrocarbon Process*, **74** (8), 77～78 (1995).

基本参考文献

1. 侯祥麟主编，《中国炼油技术》，中国石化出版社，北京，1991 年。
2. 林世雄主编，《石油炼制工程》，第二版，上册，石油工业出版社，北京，1990 年。
3. 林世雄主编，《石油炼制工程》，下册，石油工业出版社，北京，1988 年。
4. 程之光主编，《重油加工技术》，中国石化出版社，北京，1994 年。

shiyou shuzhi

石油树脂　Petroleum Resins

见烃类树脂。

shipin baozhuang

食品包装 Food Packaging

李礼尧 无锡轻工大学食品学院
陈 卫 无锡轻工大学食品学院

1. 概述 …… 764
1.1. 定义 …… 764
1.2. 功能 …… 764
1.3. 分类 …… 764
1.4. 发展 …… 764
2. 材料 …… 765
2.1. 纸及纸制品 …… 765
2.1.1. 食品包装用纸 …… 765
2.1.2. 食品包装用纸板 …… 766
2.1.3. 纸质容器 …… 766
2.2. 金属包装材料与容器 …… 767
2.2.1. 常见的金属包装材料 …… 767
2.2.2. 金属包装容器 …… 768
2.3. 玻璃及玻璃包装容器 …… 768
2.3.1. 玻璃包装材料 …… 768
2.3.2. 玻璃瓶 …… 768
2.4. 塑料包装材料 …… 769
2.4.1. 聚乙烯 …… 769
2.4.2. 聚丙烯 …… 769
2.4.3. 聚氯乙烯 …… 770
2.4.4. 聚偏二氯乙烯 …… 770
2.4.5. 聚苯乙烯 …… 770
2.4.6. 乙烯-醋酸乙烯共聚物 …… 770
2.4.7. 聚乙烯醇 …… 771
2.4.8. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(聚酯) …… 771
2.4.9. 聚酰胺 …… 771
2.4.10. 聚碳酸酯 …… 771
2.4.11. 乙烯-乙烯醇共聚物 …… 771
2.4.12. 离子型聚合物 …… 772
2.4.13. 其他塑料 …… 772
3. 技术与方法 …… 772
3.1. 无菌包装 …… 772
3.1.1. 原理 …… 772
3.1.2. 发展 …… 773
3.1.3. 基本过程 …… 773
3.2. 真空和充气包装 …… 773
3.2.1. 真空包装 …… 773
3.2.2. 充气包装 …… 773
3.2.3. 材料 …… 774
3.3. 蒸煮袋包装 …… 774
3.3.1. 定义 …… 774
3.3.2. 特征 …… 774
3.3.3. 材料 …… 774
3.4. 防潮包装 …… 775
3.4.1. 定义 …… 775
3.4.2. 材料 …… 775
4. 工艺设备 …… 775
4.1. 工艺流程 …… 775
4.2. 常用食品包装机械种类 …… 776
5. 安全性与卫生 …… 776
5.1. 非塑包装材料的溶出物与安全卫生 …… 776
5.1.1. 纸制品 …… 776
5.1.2. 玻璃瓶罐 …… 776
5.1.3. 陶瓷与搪瓷 …… 777
5.1.4. 金属 …… 777
5.2. 塑料包装材料的单体迁移与安全卫生 …… 777
5.2.1. 聚氯乙烯的卫生性 …… 777
5.2.2. 聚苯乙烯的卫生性 …… 777
5.2.3. 聚偏二氯乙烯的卫生性 …… 777
5.2.4. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(聚酯)的卫生性 …… 777
5.3. 有关法规 …… 778
6. 环境保护 …… 778
参考文献 …… 778
基本参考文献 …… 779

1. 概 述

1.1. 定 义

包装的概念及其意义的内涵和外延是随时代的变化而改变的，目前尚缺乏统一的定义。

日本工业标准在其 JIS Z0101—1959《包装的定义》里给包装定义如下：包装是指当运输、保管物品时，为保护其价值及状态，以适当的材料、容器等对物品所施的技术状态[1]。

英国标准协会《包装用语》B. S. 3130—1959 定义如下：包装是关于将物品或商品保管、运输、送达到消费者手里所做准备的技术和各项工艺[2]。

中华人民共和国国家标准 GB 4122—83 对包装做了如下定义：在流通过程中保护产品、方便贮运、促进销售，按一定技术方法而采用的容器材料及辅助物的总称(package)；也指为了达到上述目的而采用容器、材料和辅助物过程中施加一定技术方法等的操作活动(packaging)。

尽管各国对包装的定义有所不同，但都是从保护商品、维持价值的目的出发的。

食品是一种特殊的商品，食品包装是包装中的一个分支，不同国家对食品包装所下的定义也不一样，一般认为：食品包装就是采用适当的材料、容器和包装技术把食品包裹起来，以使食品在运输、保管、供应和消费过程中，保护食品的质量和使用价值。

1.2. 功 能

早期的包装仅仅是一个以保存内容物为首要目的的静态概念，然而随着流通领域的发展，现代包装必须包括从产地到顾客手中的整个流通过程，包含了生产、贮存、运输、销售等一系列环节。一般地讲包装具有保护功能、便利功能、销售功能。

食品包装的目的就在于：

(1) 保证食品的质量和安全性；

(2) 突出商品包装外表及标志，提高商品的价值；

(3) 便利消费者对食品的选购、携带和保藏。

其中防止食品变质、保证食品质量安全是食品包装最为重要的目的。影响食品包装及内容物的因素见图 1。

1.3. 分 类

食品包装按形态可分为：个包装、内包装(或销售包装)和外包装(或运输包装)；按包装材料可分为：纸包装、金属罐包装、玻璃瓶包装和塑料包装等；按食品形态可分为：固体食品包装、液体食品包装；按包装方式可分为：真空包装、充气包装、无菌包装、收缩包装、蒸煮包装(软罐头)、冷冻包装、防潮包装、防虫包装等。此外还有按运输方式、流通情况等的分类方法。

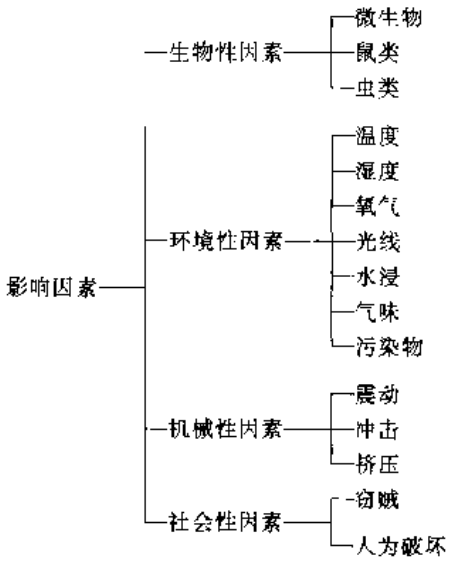


图 1 影响食品包装及内容物的因素

1.4. 发 展

(1) 古代的食品包装 食品包装起源于人类的生存需要，古代用于包装食品的材料有陶器、木桶、树叶、竹筒、葫芦等。古埃及人用树叶、竹筒、贝壳、葫芦等来保存、移送物品，成为最初的物物交换方式。在公元前 1400 多年就用陶瓷罐来做制作啤酒的容器。公元前 1000 年左右，希腊开始大量生产啤酒。葡萄酒的最初产地是美索不达米亚，当时制造葡萄酒的容器是木桶。

(2) 近代食品的包装 近代食品包装是从瓶装和金属罐装罐头的发明开始的。1765 年意大利人阿贝斯巴兰·查尼进行了罐头保存技术的研究，其后在 1804 年法国人尼古拉·阿培尔成功地研制出密封瓶装罐头食品的制作工艺。金属罐装罐头是在 1810 年由英国人皮塔鸠兰发明的，1812 年美国开始生产金属罐装罐头。

(3) 现代食品包装及发展趋势 20 世纪 30 年代世界性的经济不景气成为推动包装普及的一大动力，第二次世界大战期间用于军事目的的包装新材料、新技术的开发利用，又使包装工业前进了一步。

在包装材料领域，人造包装材料(纸、玻璃、金属等)和人工合成材料(塑料)替代了一次加工材料(天然材料)成为食品包装的支柱；进入 70 年代后，复合材料的出现又极大地推动了食品包装的发展。

在包装机械方面，20 世纪 50 年代初实现了包装机械化并向初步自动化方向迈进；60 年代实现了高速包装的自动化，而进入 70 年代以计算机为中心的全面自动化正向无人化过渡。

在包装技术方面，现代食品工业拥有了真空包装、充气包装、冷冻包装、无菌包装、微波包装、防湿包装和防虫、防霉包装等体系。

未来的食品包装工业将向高速度、高质量、多功能、低消耗、系列化和标准化方向发展。

2. 材　料

食品包装材料需要具备如下几方面特性：

(1) 具备一定的力学性能，如强度、韧性、弹性等。

(2) 有较好的阻隔性能，如阻水、阻气、阻氧等。

(3) 有适当的光学性质，如透光性、阻光性等。

(4) 有良好的加工方便性和印刷适应性。

(5) 安全卫生性。

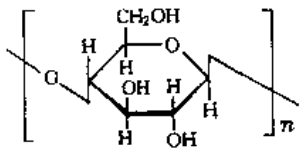
(6) 有稳定的来源和良好的经济性。

(7) 废弃包装材料易于处理。

常见的食品包装材料有纸及其制品、金属材料及其制品、玻璃和陶瓷、塑料及其容器等。

2.1. 纸及纸制品

纸是以纤维素纤维为原料所制成材料的通称，以 $-C_6H_{10}O_5-$ 为单位，以 β-D-葡萄糖苷键连接而成，其结构见式 (1)。



(1)

纸和纸板是一种优良的包装材料，在某些发达国家中占整个包装材料总量的 40%～50%，广泛应用于食品、轻工、化工等领域，提供销售包装和运输包装。

2.1.1. 食品包装用纸

(1) 牛皮纸[3,4]　牛皮纸 (kraft paper) 因其质地坚韧结实似牛皮而得名，用未漂硫酸盐木浆抄制而成，一般呈黄褐色，机械强度高，富有弹性，耐破性较高，耐水性较好，是一种高级的包装用纸，主要用于外包装。

(2) 食品羊皮纸[5]　食品羊皮纸 (parchment paper) 又称植物羊皮纸或硫酸纸，它是用未经施胶的原纸，在 15～17℃浸入 72%硫酸中约 3s，待表面纤维胶化后，再经洗涤、中和、甘油浸渍而固定成形。

食品羊皮纸具有不透油、不透气、不透湿的特点，机械强度、耐破度和耐折度均较高，是一种半透明的高级包装纸，常用作乳制品 (奶油、人造奶油和软奶酪)、油脂食品、糖果、茶叶等需要不透油和耐水性的食品内包装。表 1 列出食品羊皮纸的技术指标。

(3) 鸡皮纸　鸡皮纸 (W. G. wrapping paper) 是一种单面光的平板薄型包装纸，纸质坚韧，有较高的耐折度、耐破度和耐水性，有良好的光泽，常用作包装日用百货、食品等。

表 1　食品羊皮纸技术指标

指　　标		数　　据
定量，g/m³		a. 60±3　b. 45±2.5
紧度，gf/cm²	≥	0.75
裂断长，m	≥ (平均)	5000
耐折度，次	≥ (平均)	a. 250　b. 200
相对耐破度，kgf/cm²	≥	
湿		2.8
干		1.4
透脂性，个/m²	≤	a. 150　b. 300
针孔度，个/m²	≤	a. 75　b. 200
尘埃度，个/m²		
0.5～2mm		≤250
>2mm		不许有
水抽出物 pH 值		6.5～7.5
砷含量，%	≤	0.00015
铅含量，%	≤	0.0020
水分，%		7±0.5

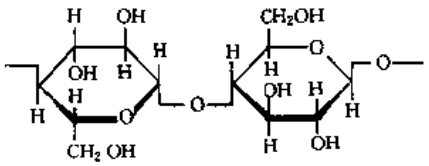
注：1kgf/cm²=98.0665kPa。

(4) 糖果包装纸　糖果包装纸 (kiss paper) 是糖果包装原纸经印刷后，再涂布食品级石蜡或硬脂酸。经这样处理的纸，其拉伸强度和扭结强度得到提高，并具有良好的抗水性和不透气性，可用于糖果、面包等食品的包装。

(5) 水果包装纸　水果包装纸 (fresh fruit paper) 是双面光或单面光的专用薄纸，有的还浸渍防腐矿物油，无色、无味、无臭，用于包装新鲜水果，可防止水果发生白癣病，减缓腐烂和起皱。

(6) 茶叶袋滤纸　茶叶袋滤纸 (tea bag paper) 是一种低定量专用包装纸，用于袋泡茶的生产。作为茶叶的过滤袋，要求有适应袋泡茶自动包装机包装的干强度和弹性，制袋泡茶后能耐沸水冲泡，不破裂，具有较大的湿强度。茶叶浸出快，有一定的过滤速度。

(7) 玻璃纸[6]　玻璃纸 (glass paper) 又称赛璐玢 (cellophane)，1892 年发明于英国，它是一种再生纤维素薄膜，其结构式见式 (2)。



(2)

玻璃纸是应用较早的一种透明薄膜，它的优点是：①透明、光洁、美观；②气体、气味透过性小；③耐油，防灰尘；④机械适应性和印刷性能良好。因此玻璃纸比较适合于包装之用，大约有 70%是用于食品包装，如用作香

烟、茶叶、糖果、咖啡、蜜饯、饼干、糕点、油炸食品等的软包装。

普通型玻璃纸的缺点是受温湿度影响较大，高温时纸发脆，低温潮湿时纸发粘，影响包装性能。涂布型的玻璃纸通过表面涂布大大提高了玻璃纸的防潮性能，因此可以用于肉类、水果等新鲜食品的包装（呼吸包装）。表2列出了玻璃纸的技术指标。

表2 玻璃纸的技术指标

指标		数据
定量，g/m^2		30±2
厚度幅间差，mm	≤	0.004
裂断长，m	≥	4000
撕裂度，gf	≥	3.0
含硫量，%	≤	0.03
抗粘性，% RH	≥	70
pH值		6～8
伸长率，%	≥	
纵向		10
横向		20
水分，%		10^{+3}_{-2}

注：1. $1gf=9.8\times10^{-3}N$。

2. % RH表示相对湿度。

（8）半透明纸[7] 半透明纸（glassine）是一种柔软的薄型包装纸，它是采用漂白硫酸盐木浆经延长备浆时的打浆时间而充分搅拌成粘状进行制造的。半透明纸表面呈玻璃状，质地紧密、光滑明亮，能防潮、耐油，可用于土豆片、饼干、糕点等脱水食品的包装，也可作为乳制品、糖果等油脂食品包装。包装多次食用的小吃时，将半透明纸与聚烯烃复合，以提高强度、韧性和防油性。

2.1.2. 食品包装用纸板

（1）白纸板 白纸板（white board）是一种高级销售包装材料，主要用于折叠纸盒包装。白纸板具有良好的印刷性能，可以套印出漂亮的彩色图案，这是其他包装材料无法相比的。

（2）黄纸板 黄纸板（straw board）又称草纸板，俗名“马粪纸”，是一种低级的包装纸板，它主要用于作衬垫及将印刷好的或未经印刷的胶版印刷纸等表糊在表面，制作各种中、小型匣盒作包装食品、糖果、鞋类等用。

（3）箱纸板 箱纸板（case board）是以化学草浆或废纸浆为主的纸板，具有良好的耐破度、戳穿强度以及耐压强度，主要用于内销纸箱运输包装。

（4）牛皮箱纸板 牛皮箱纸板（kraft liner board）是以硫酸盐木浆为主要原料的纸板，有较高的耐破度、挺度、耐折度，主要用于纸箱包装，特别是外贸包装。

（5）瓦楞纸板 瓦楞纸板（corrugated fibre board）是一种用纸和纸板经加工后粘结而成的波浪形组合式结构。瓦楞原纸由面纸、芯纸经粘合剂粘结而成。根据瓦楞形状不同可分为3种，即U形、V形、UV形，根据材料的层数不同可分为双层、三层、五层和七层瓦楞纸板，如图2、图3所示。

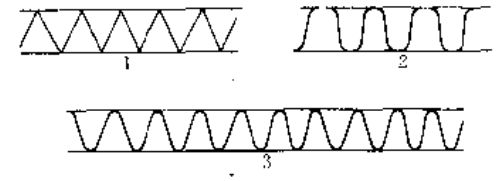


图2 瓦楞形状

1—V形；2—U形；3—UV形

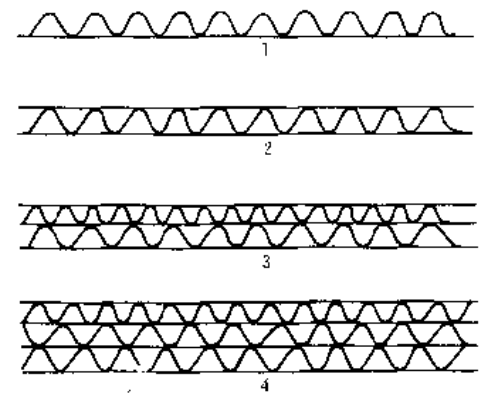


图3 瓦楞纸板种类

1—单面瓦楞纸板（2层）；2—单壁瓦楞纸板（3层）；3—双壁瓦楞纸板（5层）；4—三壁瓦楞纸板（7层）

2.1.3. 纸质容器

纸质容器包括纸袋、纸盒、纸杯、纸筒（纸罐）和纸箱等。

（1）纸袋[8] 通常用牛皮纸、蜡纸、亚硫酸盐木浆纸等经裁切粘合、订合或缝制而成。按大小可分为小型纸袋和大型纸袋，前者一般用未漂牛皮纸、蜡纸等制成，主要用于盛装零售商品；后者一般用多层牛皮纸制成，主要用于盛装粗重物品和散装物品。按结构分有平底型纸袋、方底型纸袋、书包型纸袋、便携式纸袋等。特点是体积小，重量轻，成本低，开启、堆码方便，适合机械化、自动化生产填装；缺点是坚硬度弱，抗压抗冲击性能差，不能完全地防范划破。多用于食品、轻工产品、土特产品、水泥等的包装。

（2）纸盒[9] 纸盒一般用纸板制成，按材料可分为瓦楞纸盒、白板纸盒、黄板纸盒、茶板纸盒、箱板纸盒等；按材料的厚薄可分为厚板纸盒和薄板纸盒；按形状可分为方形纸盒、圆形纸盒、多角形纸盒、异形纸盒等；按结

构可分为固定纸盒与折叠纸盒。一般将纸板裁切、折痕压线后弯折成型或装订、粘接、裱糊成型。外表可装潢印刷，盒内可加衬垫物。特点是质轻，有一定的力学强度，能较好地保护内装物，制作简易，适合机械化、自动化包装操作，成本较低，便于陈列和销售，携带和开启使用方便，外观富于装饰性，易于回收处理或复用。广泛用作食品、香烟、酒类、药品等的销售包装，或作礼品包装、外包装等。

(3) 纸桶　主要用纸制成的桶，通常为圆形桶。一般用牛皮纸或箱板纸多层缠卷粘合制成桶身，用胶合板制作桶盖和桶底。特点是制作简易，成本较低，重量轻，外形整洁，表面可印刷，耐冲击，防尘，防水，对内装物有较好的保护作用。可作粉末状、颗粒状等较轻物品的运输包装容器。

(4) 纸杯　通常采用经过涂布或浸渍处理的纸杯纸制作，杯体和杯底用粘合剂粘合。杯盖有圆盖、带耳圆盖、瓶塞型盖等多种。表面光洁，无毒，防水，防潮，耐油，耐低温，便于携带和取用内装物，空杯可以一只只套叠起来，便于贮存和运输。多为一次性使用，用作乳制品、果酱、蜂蜜、冰淇淋等的销售包装容器。

(5) 纸罐　用硬纸板制作，制罐方法有螺旋式卷绕成型和平卷式卷绕成型两种。罐的外形一般为圆桶形，也有椭圆形、正方形、长方形等。罐的内壁可以加衬里（如铝箔），表面可以涂布石蜡或覆膜，以获得所需要的理化性能。底盖一般用硬纸板制成，也有采用金属材料等。特点是制作简易，重量轻，有一定的力学强度，不生锈，装填操作快捷经济，对内装物有较好的保护作用。多用作干果、糕点、茶叶以及粉状、粒状商品的销售包装容器。

(6) 纸板箱[10]　简称纸箱，用各种纸板制成箱的总称，常用的有硬纸板箱和瓦楞纸板箱等，一般将纸板裁切、压痕、弯折成型而成，也有用粘合剂粘合。纸板箱多用于运输包装，只有少量用于销售包装，它比纸盒更具有机械强度和抗压性，能更好地保护内装物。

纸箱中的瓦楞纸箱是最常见、最重要的一种，在纸制品包装中占有相当大的比例，它的特点是重量轻，可折叠，原料利用率高，缓冲性能好，能机械化生产等。

(7) 纸浆模制品[11]　纸浆模制品是采用一定浓度的废纸浆经模塑加工成型而制成的一种具有一定几何形状的纸质容器。它的特点是成本低，社会和经济价值高，具有良好的商品保护性，适合于装易碎、易损物品，提供保护性包装。鸡蛋的包装是一个典型的例子，图 4 为蛋托结构设计。

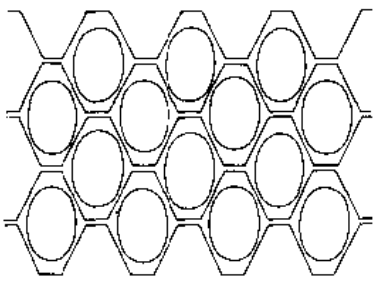


图 4　蛋托结构设计

2.2.　金属包装材料与容器

金属包装材料已有 100 年以上的使用历史，用于食品包装的金属材料主要为铁基和铝基两大类，品种有马口铁 (tin plate)、无锡薄钢板 (tin-free steel，TFS)、铝和铝箔。金属包装容器主要有各种金属罐、桶和由铝箔制成的复合材料容器。

2.2.1.　常见的金属包装材料

(1) 镀锡薄钢板[12,13]　镀锡薄钢板 (tin plate) 俗称马口铁，是两面镀有纯锡的低碳薄钢板，含碳量一般小于 0.1%，厚度在 0.15～0.5mm 之间，主要用于罐头食品的包装材料。

镀锡薄钢板结构共分 5 层，其断面图如图 5 所示。中心为钢基层，从中心向外依次为铁锡合金层、锡层、氧化膜和油膜。

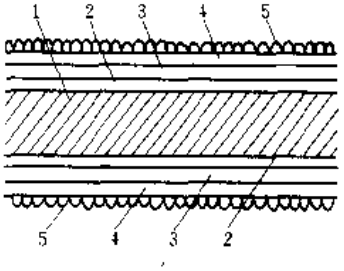


图 5　镀锡薄钢板断面

1—钢基层；2—铁锡合金层；3—锡层；4—氧化膜；5—油膜

锡的熔点低 (231.9℃)，铁锡合金使得焊接变易。镀锡的目的是保护钢基，防止电化学腐蚀。氧化层是金属铬与氧化铬组成的钝化膜，作用是抑制氧化锡的增长，与外层油膜一起起到保护作用。油膜一般是采用润滑剂癸二酸二辛酯 (DOS) 经静电冲击或直接油浸来油化的，油膜能减少制罐时的刮伤和粘着现象。

(2) 无锡薄钢板　无锡薄钢板 (tin-free plate，TFS) 一般指的是镀铬无锡钢板，此外还包括镀锌薄钢板 (白铁皮)。

镀铬薄钢板结构与马口铁相似，从里向外分别为：钢基层、铬层、水合氧化铬层和油膜。特点是铬层较薄 (是马口铁锡层的 $^1/_{50}$～$^1/_{10}$)，价格较低。表面不污染含硫食品，适合制作鱼、肉、蔬菜类食品的包装容器，但抗腐蚀

性能比镀锡板差，需加涂料使用。

(3) 铝箔[14] 铝箔 (aluminum foil) 是指厚度不超过0.2mm的铝或铝合金箔片，是一种用途较广的包装箔材，其特点是重量轻，表面平整光洁，遮光性好，不易腐蚀，无毒，易于加工，但抗撕裂强度低，易卷曲，不耐碱，怕强酸。广泛应用于包装冷冻水果、肉类、糖果、糕点、巧克力、咖啡、奶油、乳酪等。另外，铝箔可以与纸、塑料复合，常称复合软包装材料，可以经受高温杀菌。

2.2.2. 金属包装容器

金属包装容器有金属罐、金属桶、金属盒等，其中以金属罐为最多，而且直到现在金属罐仍然是食品和饮料的主要包装容器[15]。

金属罐按材料可分为马口铁罐、TFS罐、铝罐等；按结构可分为二片罐、三片罐；按形状可分为圆型罐、方型罐和异型罐。

(1) 三片罐 传统的金属罐是由罐身、罐底和罐盖3部分组成，称之为三片罐。连接方式有焊接、熔接与粘接3种，但传统焊锡工艺中存在着铅污染的问题，因此三片焊锡罐逐渐被淘汰，高频电阻焊越来越广泛采用。

(2) 二片罐[16] 在二片罐中罐底和罐身用整块金属片冲压或冲拔成型，然后将罐身与罐盖连接成罐。根据成型方法不同又分为冲拔罐 (drawn and wall ironed can，DWI罐) 和深冲罐 (drawn and re-drawn can，DRD罐) (见表3)。与三片罐相比，二片罐重量较轻，用料较省，不存在污染问题，并且消除了漏损，提高了抗压强度，常用作啤酒、气体饮料等的销售包装。

表3 DWI法与DRD法的比较

项 目	DWI法	DRD法
主要用材	马口铁、AL	TFS板、马口铁
罐身特点	圆型壁与底厚度不等，L/D较大	可异型，壁底等厚度，L/D有限
成型工艺	复杂	较简单
生产能力	高	低
设备成本	高	低
包装应用	含气饮料为主	热加工食品为主
其 他	成型后涂料	成型前平板涂料

(3) 金属桶 多为铁桶，一般用铁皮或镀锌薄钢板加工而成，其类型有小口桶和大口桶。小口桶一般加筋抗压，不渗漏，适于盛装流体和半流质食品；大口桶桶盖可整个打开，盖合时用活卡铁箍上紧，盖子内垫有垫圈，适于装粉状、块状食品及其他物品。

(4) 袋 铝箔与其他材料，如纸、塑复合，或蒸镀铝膜，可制成各种食品包装袋，尤其是对块状食品和粉状食品，如糕点、奶油、咖啡、榨菜等的包装。

2.3. 玻璃及玻璃包装容器

玻璃是一种古老的包装材料，早在5000多年前玻璃就已经用于食品包装。

2.3.1. 玻璃包装材料

玻璃的主要成分是二氧化硅。制造玻璃的主要原料有石英砂、石灰石、长石、纯碱等；辅助材料有助熔剂、脱色剂、着色剂、澄清剂等。用于食品包装的玻璃一般是碱石灰玻璃，主要原料是石英砂、石灰石和纯碱。

玻璃作为包装材料的优点是：具有较高的化学稳定性；不渗透；表面光滑，呈惰性，卫生；机械强度较高；高度透明；耐高温。缺点是重量较大，易碎；热稳定性较差，温差大时易破裂。表4为几种瓶罐玻璃组成。

2.3.2. 玻 璃 瓶

玻璃是一种热塑性材料，可通过熔融、冷却、固化塑制成各种形状。用于食品包装的玻璃容器主要是玻璃瓶。特点是生产工艺简单，成本较低，透明度好，无毒，无味，不透气，不变形，耐腐蚀，不易污染；但重量较大，易碎，运输成本高。玻璃瓶配上一个有效的盖子后就是一个良好的食品包装容器，密闭性能好，适于长期保存食品，如饮料、酒、果汁、调味料等。用作食品容器的玻璃安全无毒，适合婴儿食品的包装。此外可用于高温杀菌下的酸性食品包装，还可用作碳酸饮料等有内压的食品包装。玻璃瓶是一种透明容器，包装食品时内容物清晰可见，增强了消费者购买信心，可促进销售。

针对玻璃瓶包装上的两大缺点，可以采取相应措施

表4 几种瓶罐玻璃组成

瓶罐名称	玻璃组成，%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	BaO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	MnO_2
绿色啤酒瓶	68.0	3.6	0.51	8.5	2.3	1.0	15.7	15.7~	0.07	0.09
棕色啤酒瓶	66.3	5.8	0.7	6.6	2.2		15.5			2.7
酒瓶	71.5	3.0	0.06	7.5	2.0		15.0			
罐头瓶(淡青色)	69.0	4.5	0.27	9.0	2.5	0.6	15.0	15.0		
汽水瓶	65.0	8.0	0.50	11.0	4.0	0.3	11.0	11.0		

以达到改善目的，即玻璃瓶的轻量化及增强处理。轻量化就是尽可能使玻璃瓶的重容比趋于最小，从而达到节省原料和减重的目的，降低运输成本。轻量瓶瓶身一般采用圆筒形，瓶肩要圆滑过渡，瓶颈要短，底部和瓶身要适当收缩。包装上有一次性使用和多次性回收复用的薄壁轻量玻璃瓶，可用于盛装啤酒、饮料和牛奶等。但是，轻量化的前提必须要能保证强度要求，因此轻量瓶一般要通过强化处理，得到强化轻玻璃瓶。常用的方法有化学增强法，即在瓶的表面喷涂气态或液态金属化合物，如四氯化锡、四氯化钛等，形成一层氧化物薄膜，增加瓶子强度。根据工艺的不同，可以有退火前涂层法、退火后涂层法和双重涂层法 3 种[17]。此外，还有物理增强法和改进成型工艺增强法。

2.4. 塑料包装材料

塑料进入包装领域可以追溯到本世纪初，特别是 30 年代聚乙烯塑料的发明，为塑料包装开辟了新的前景。第二次世界大战期间，塑料作为一种特殊包装材料得到了迅速发展。进入 60 年代，塑料发展成为包装材料的支柱，进入了它的全盛时期，在许多国家中塑料包装材料的消耗量已占到包装材料的第 2 位，仅次于纸和纸板。尽管近年来塑料包装材料对环境的污染问题日益引起人们的关注，但由于其较好的包装性能和较宽的选择范围，在今后很长一段时间内仍将继续得到应用。表 5 为各种包装材料的用量比较。

表 5　包装材料的用量比较，%

类　别	美国	日本	英国	中国
纸与纸板	42.6	45.2	36.3	39.5
塑　料	9.9	9.0	17.2	22.1
金　属	25.9	5.0	28.1	7.7
玻　璃	9.2	4.2	7.8	5.8
木　材	2.4	11.0	5.9	9.7
其　他	10.0	25.6	4.7	15.2

2.4.1. 聚乙烯

聚乙烯(polyethylene，PE)(3)，是一种产量大、价格最低、应用最广的塑料包装材料，1933 年发明于英国[18]，1939 年开始工业化生产，由乙烯聚合而成。纯品为乳白色半透明蜡状固体，无嗅无味，无毒，有良好的耐腐蚀和耐低温性能，但耐热性差，易燃烧。

$$\text{—}[\text{CH}_2\text{—CH}_2]_n\text{—}$$

(3)

由于加工条件的不同，聚乙烯可以加工出具有不同支链度的产品，它们的密度和性能有所不同。

(1) 低密度聚乙烯　低密度聚乙烯(low density polyethylene，LDPE)一般是在高压条件下生产的[19]，也称高压聚乙烯，密度一般为 0.910～0.945g/cm³，熔点 105～110℃，分子侧链较多，结晶度较低(60%左右)，柔性好。

(2) 高密度聚乙烯　高密度聚乙烯(high density polyethylene，HDPE)是 40 年代出现的第 2 代聚乙烯[20]，其密度为 0.945～0.965g/cm³，熔点 124℃，采用低压法生产，分子侧基很少或近似直链，因而结晶度较高(约 85%～95%)，密度增加，聚乙烯的强度和硬度也增加。

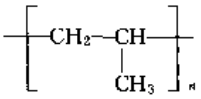
(3) 线性低密度聚乙烯　线性低密度聚乙烯(linear low density polyethylene，LLDPE)是第 3 代聚乙烯，为乙烯与 α-烯烃在低压下生产的共聚物，密度在 0.915～0.935g/cm³ 之间。

LLDPE 是在低压条件下生产的，因此它的加工条件优越，其分子链几乎呈直链结构[21]，分子结构类似于 HDPE，但性能类似于 LDPE，且其拉伸强度、韧性、耐热耐寒性、耐应力开裂性等均优于 LDPE。在美国，薄膜和片材是 LLDPE 渗透最快的市场[22]。

PE 薄膜在食品包装上具有广泛的应用，其最显著的特点是具有良好的热封性，且无毒、卫生，大量用于食品包装的内层材料；良好的耐寒性(最低到－60℃)，可以用于食品冷冻包装；阻水、阻湿性能较好，但阻气性较差，可以用于防潮包装和新鲜水果蔬菜的呼吸包装，但不宜用于易氧化食品及需长时间保藏的食品包装。HDPE 膜可以用于高温杀菌的食品包装。聚乙烯膜还是最常用的复合包装材料基材之一。但 PE 膜印刷性能较差，不宜用于印刷层。

2.4.2. 聚丙烯[23]

聚丙烯(polypropylene，PP)(4)，是由丙烯单体聚合而成，其加工条件类似于 HDPE 的生产，1955 年发明于意大利，1957 年用于工业化生产。



(4)

聚丙烯一般为乳白色半透明粒状固体，无臭、无味、无毒，密度 0.91g/cm³，熔点 165～170℃，洛氏硬度 R 85～110；有良好的韧性、防潮性和耐腐蚀性，但低温性能较差，特别是在 0℃以下容易发生低温脆裂现象。

PP 可用来制作各种薄膜、片材、中空容器等。PP 膜由于性能较好，价格也较便宜而有广泛的应用。PP 膜特点是外观光亮，透明度大；阻隔性优于 HDPE 膜，耐热性也比 PE 膜好；但热封性较差。PP 膜常用于面包、糕点、糖果的包装。

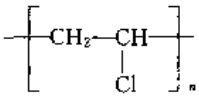
聚丙烯薄膜经拉伸定向，并经热处理定型而制成拉

伸薄膜，有拉伸聚丙烯膜（OPP膜）和双向拉伸聚丙烯膜（BOPP膜）两种。

PP膜经拉伸后性能均得到提高，如透明性、拉伸强度、阻隔性、耐磨性等。尤其是BOPP膜具有很好的包装性能，它的外观类似于玻璃纸，但性能较优，且价格较其便宜，可取代玻璃纸而能用于高档包装。

2.4.3. 聚氯乙烯

聚氯乙烯（polyvinyl chloride，PVC）(5)，是氯乙烯单体（VC）的均聚物，工业化始于20世纪30年代，它的产量仅次于PE而排第2位。PVC纯品为乳白色或淡黄色蜡状固体，密度1.16～0.58g/cm³，洛氏硬度R 5～120，无明显熔点，不易燃烧，有极好的湿阻隔性和气密性，有较好的化学稳定性和印刷适应性，耐油且价格便宜，但热稳定性较差。



(5)

实用的PVC实际上是PVC和添加剂的混合物，常用的添加剂有增塑剂、稳定剂、充填剂、着色剂等[24]。PVC一般有软质PVC和硬质PVC之分，随着增塑剂量的增加，PVC越软，而它的毒性却越大。

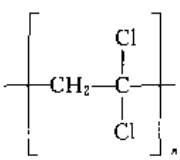
PVC树脂存在着毒性的问题，它的毒性一是来自于PVC中微量的游离单体氯乙烯，另外就是来自于添加剂小分子的迁移。食品级PVC按规定其氯乙烯单体含量必须小于1mg/kg。

PVC薄膜透明度较好，表面有光泽，它的阻湿性虽不如PE膜，但气体阻隔性却较大，能耐油，常用作水果、蔬菜等食品的包装材料；PVC膜经过拉伸可作收缩包装材料，尤其适合用于单扭结或双扭结糖果包装。

PVC瓶价格较低，透明性好，耐油，具有一定的阻气性，因此常用作食用油及不含气体的饮料包装，如果汁、矿泉水等。

2.4.4. 聚偏二氯乙烯[25]

聚偏二氯乙烯（polyvinylidene dichloride，PVDC）(6)，俗称赛纶或萨冉（Saran），实际上是偏氯乙烯（VDC）与氯乙烯的共聚物，氯乙烯含量可达10%～30%。工业产品为略带黄色的透明固体，密度1.68～1.75g/cm³，洛氏硬度R 50～65，熔点140℃，不溶于一般溶剂。



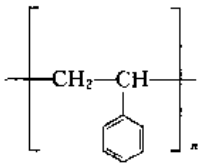
(6)

由于PVDC中的Cl的对称分布，极性相抵，因而使其结晶度提高，耐高温性、耐化学性、阻隔性均得到提高，尤其是它的阻隔性，是其他塑料所不可比拟的。PVDC的卫生性问题和PVC相同。食品级标准也要求单体残留在1mg/kg以下。

PVDC树脂有乳状和粉状两种，乳剂主要用于其他薄膜、片材、容器的涂料，以提供优良的阻隔性，这被称之为“K涂”。粉剂主要用于制作薄膜，PVDC膜的特点是具有很高的阻隔性（阻气、阻湿、阻油）以及较高的透明性和高温耐受性，适于需长期保藏的食品包装，如红色PVDC膜可以用作火腿肠等肉制品的包装材料。

2.4.5. 聚苯乙烯[26]

聚苯乙烯（polystyrene，PS）(7)，为无色透明或半透明、不透明的固体，有光泽，无臭、无味、无毒，密度1.04～1.09g/cm³，洛氏硬度R 65～80。在丙酮中能溶胀。



(7)

由于PS中存在苯环而使其难于结晶，质硬而脆，耐冲击性能较差，最高使用温度不超过90℃。

PS可以经过共聚改性而得到不同的品种。

(1) 耐冲击PS 用丁二烯橡胶分散体改性，丁二烯含量2%～10%，耐冲击性增大。

(2) 苯乙烯-丙烯腈共聚物（AS） 丙烯腈使用量为20%～35%，目的是提高耐溶剂性。

(3) 发泡聚苯乙烯（EPS） 加入发泡剂，常用作缓冲材料。

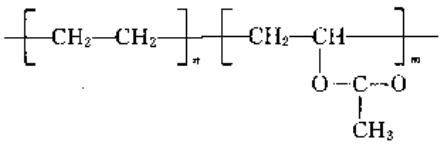
(4) 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS） 苯乙烯含量为40%～50%，丙烯腈为25%～30%，丁二烯为25%～30%。ABS的特点是耐冲击、耐磨、成型好、尺寸稳定，耐强碱和弱酸，有韧性。

PS主要用于制作硬质泡沫塑料、薄膜以及盒、盘、罐等。在食品包装上使用的PS膜多经过拉伸改性以提高其强度和化学稳定性，常用作肉类、鲜鱼、蔬菜、水果、糕点、糖果、快餐的包装材料。另外，拉伸PS膜还是一种很好的热收缩包装材料。

2.4.6. 乙烯-醋酸乙烯共聚物[27]

乙烯-醋酸乙烯共聚物（ethylene-vinyl acetate，EVA）(8)，是由乙烯与醋酸乙烯共聚而得到的热塑性树脂，为乳白色半透明固体，密度0.93～0.95g/cm³，无毒，有光泽，耐稀酸、浓碱，不耐浓酸。醋酸乙烯含量小于10%时，性能与低密度聚乙烯塑料相似。随着醋酸乙烯含

量的增加，其透明性、弹性、柔软性、溶解性、粘合性均提高。

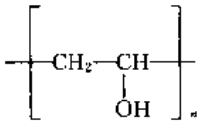


(8)

EVA 在醋酸乙烯含量为 10%～30%之间可以成膜，其性能类似于 LDPE 膜，但透明性、阻气性、耐寒性均较 LDPE 为好，且具有夹杂物热封性。EVA 膜可用于冷冻食品包装和收缩包装。

2.4.7. 聚乙烯醇[28]

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol，PVA) (9)，1924 年发明于德国，俗称维尼纶或合成纤维，特点是强度好，有韧性，具有很好的透明度和光泽性，耐油性优良，不带静电，不吸灰。PVA 具有一定的水溶性。

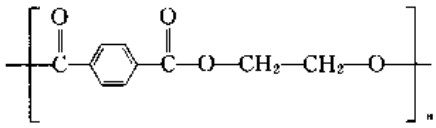


(9)

在包装上的 PVA 主要用于制作薄膜，可单独使用，也可复合使用，较多地用于纺织品和食品、洗涤剂的包装。

2.4.8. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (聚酯)

聚酯 (polyethylene terephthalate，polyester，PET) (10)，是乙二醇和对苯二甲酸缩聚的产物[29]，为乳白色粒料，半透明或不透明，密度 1.38～1.39g/cm³，拉伸强度很高，达到 1078.73～1667.13kPa (11～17kgf/mm²)，加工性能优良，尺寸稳定性好，耐油、耐酸、耐碱、不易燃烧，使用温度范围较宽 (－70～150℃)。但价格较高，成型加工较困难。



(10)

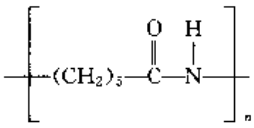
聚酯一般用于制作中空包装容器，或加工成薄膜，作纤维用时俗称“涤纶”。

聚酯膜通常采用双向拉伸工艺制造，是一种高强度膜，在食品包装上具有很高的应用价值。其拉伸强度较高，尺寸稳定性和化学稳定性好，耐高温和低温，耐油和有机溶剂，印刷效果较好，但生产工艺复杂，成本昂贵，在食品包装上可用于冷冻食品包装或蒸煮食品包装以及用于复合薄膜的材料之一。

聚酯瓶 (PET 瓶) 一般采用中空吸塑成型工艺制造，其重量仅为玻璃瓶的 6%左右，强度高，不易破碎，卫生性好，无毒无味，有良好的气密性，能保持内装物不跑气、不变味、不变色，尺寸稳定性优异，便于携带和处理，适用于盛装饮料、液体调料和食用油等。

2.4.9. 聚酰胺

聚酰胺 (polyamides，PA) (11)，俗称尼龙 (NY)，1938 年由美国 Du Pont 公司首次生产。常见的有尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610、尼龙 1010，其命名中数字表示原料单体分子中所含碳原子的数目。一般为无臭、无味、无毒，白色至淡黄色不透明或半透明固体，密度 1.1～1.4g/cm³，洛氏硬度 R 107，熔点 180～280℃，不溶于乙醇、丙酮、乙酸乙酯等溶剂，有优良的耐磨性、耐油性和耐低温性。

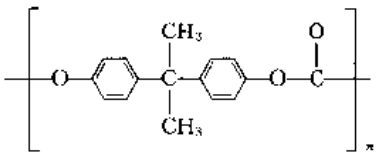


(11)

聚酰胺在包装上主要用于制造包装薄膜，耐冲击强度极高，韧性很高，耐磨，有较高的耐高、低温性，使用温度范围－30～180℃，但抗水蒸气渗透性较差。多用于冷冻食品包装、油脂食品包装、真空食品包装 (主要用在真空包装熏猪肉、乳酪、大红肠、热狗和其他加工的肉类产品)[30,31]、高温杀菌食品包装或与 PE、PVDC 复合制成复合薄膜。

2.4.10. 聚碳酸酯[32]

聚碳酸酯 (polycarbonate，PC) (12)，为无色或淡黄色固体，透明度可达 85%～90%，密度约 1.2～1.22g/cm³，洛氏硬度 R 115～125，熔点 220℃，无臭、无味、无毒，有良好的加工成型性和尺寸稳定性，耐油、水、稀酸、弱碱以及环烷烃、脂肪烃、高级醇等。在甲醇中溶胀，有突出的抗冲击性。

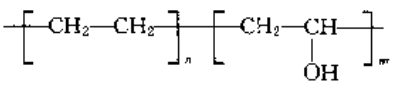


(12)

聚碳酸酯可用于制作箱、盒、瓶等包装容器。其薄膜有极好的透明度和光泽度，拉伸强度极高，可用于冷冻食品包装和蒸煮包装，也可以用于高档化妆品包装。

2.4.11. 乙烯-乙烯醇共聚物[33]

乙烯-乙烯醇共聚物 (ethylene-vinyl alcohol copolymers，EVAL) (13)，是乙烯醇和乙烯的水解共聚产物，最早由日本的 Kuraray 公司和 Nippon Gohsei 公司生产 (商品名分别为 EVAL 树脂和 Soarnol)，是 80 年代出现的具有优异隔绝性能的合成树脂，可用于各种包装容器。



(13)

EVAL 共聚物是高度的结晶体，具有非常高的光泽度和透明性；乙烯含量29%～48%，熔点158～189℃，密度1.13～1.21g/cm³。具有很高的机械强度、表面硬度，优良的耐磨性和耐气候性。耐油和耐有机溶剂的能力极强。但其最突出的特点还是它对氧气、氮气、二氧化碳等气体的阻隔性，甚至比高阻隔性PVDC还要强。EVAL树脂中存在着—OH，因而亲水能力较强，能够吸湿，且吸湿后氧气阻隔性要受到不利影响。EVAL树脂的性质还强烈地依赖于单体的相对浓度，图6表示了单体浓度与水蒸气透过率和气体透过率性质之间的关系。

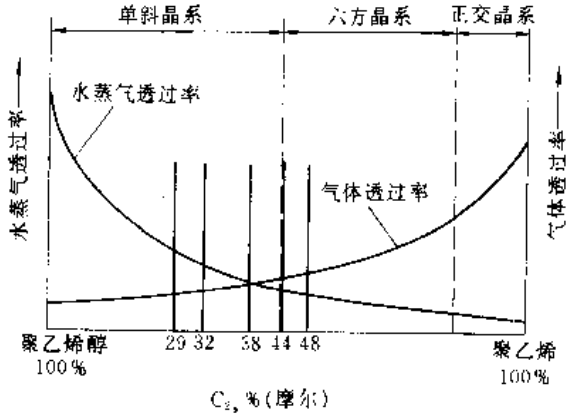
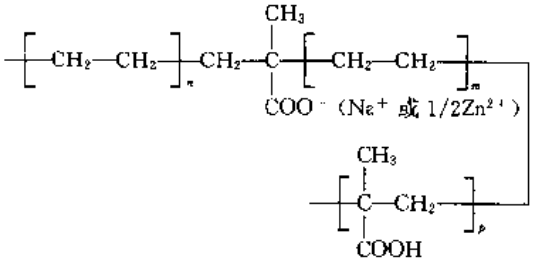


图6 共聚单体浓度与阻隔性的关系

EVAL树脂得到美国食品与药物管理局的批准，可与食品直接接触（美国联邦食品、药物和化妆品法令第177、1360条款）。在美国EVAL树脂主要用于食品包装，利用其极高的气体阻隔性能，能够使用极薄的厚度用于复合包装材料之中。基于同样的原因，EVAL可以有效地用作真空和充气包装材料，以及需要有效地保持内容物香味和香气的包装，对油性食品、食用油等也是优先考虑的包装材料。

2.4.12. 离子型聚合物

离子型聚合物（ionomers）(14)，是由美国杜邦公司在60年代初研制生产的[34]，商品名为Surlyn（苏灵、瑟林），它是在α-烯烃和不饱和羧酸的共聚物上引入金属离子（如钠、钾离子等），形成离子键而使分子交联。



(14)

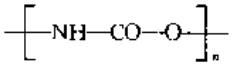
Surlyn A是最常用的一种，它的特点是透明而有光泽；韧性极大且耐刺、耐磨；低温性能好，脆化温度为−100℃；耐油、耐溶剂；透气率小；粘性大，与其他塑料粘合时无需粘合剂（PP除外）；具有很好的封口强度，且能夹物热封。但水蒸气透过率比PE大，且价格较贵。

离子型聚合物大大改变了PE膜性能，弥补了PE应用的不足，可用于油性食品等包装，并可作复合膜的粘结剂，如NY/Ionomer/PE。

2.4.13. 其他塑料

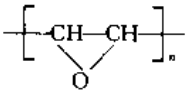
(1) 聚砜 聚砜（polysulfone，PSF）是一种线性结构的无定型的聚合物，具有热塑性。PSF作为包装材料是随微波炉的普及而兴起的。PSF具有优异的介电性能和耐电子辐射性能，耐高温性能也很强，可以在150～160℃的高温下连续使用而尺寸稳定性较好。因此包装上主要用PSF制作微波炉用器具。

(2) 聚氨酯 聚氨酯（polyrethane，PUR）(15)，有聚酯型和聚醚型两种，根据加工条件不同也可以得到热塑性和热固性两种塑料。聚氨酯的特点是弹性好、耐磨、耐油，包装上可用作衬垫缓冲材料和隔热保温材料。



(15)

(3) 环氧树脂 环氧树脂（epoxy resin，EP）(16)，是环氧丙烷与双酚A在碱作用下缩聚而成的一种热固性塑料，具有相当高的粘性，在包装上常用作粘结剂或涂料。



(16)

(4) 酚醛（phenol-formaldehyde，PF） 酚醛（PF）由苯酚和甲醛缩聚而成的热固性塑料，坚硬、耐热，常用作瓶盖或包装器具。由于苯酚和甲醛有微量游离单体存在于聚合物中，有一定的毒性，因此一般不宜直接接触食品。

(5) 脲醛 脲醛（urea-formaldehyde，UF）是由尿素和甲醛反应生成的热固性塑料，质硬、半透明，能耐油、耐溶剂，包装上可以加工成螺旋盖，或做化妆品容器，色彩较好。

3. 技术与方法

3.1. 无菌包装[35～37]

3.1.1. 原 理

无菌包装（aseptic packaging）是将以超高温（135～

150℃）灭菌的产品，在无菌的环境中充填并密封在事先杀过菌的容器中，由于包装食品完全不带菌，又没有空气，借此达到非冷藏条件下长期保存食品的目的[38]。

3.1.2. 发　展

无菌包装技术是超高温灭菌技术（UHT）与无菌充填技术的结合[39]。

UHT 工艺方法是 1921 年在欧洲由 J. Nielsen 发明的，把过热蒸汽吹入牛奶中直接杀菌技术早在 1930 年以前就开发了，50 年代成为工业技术。60 年代初瑞典 Tetra Pak 公司结合 UHT 工艺，完成了用双氧水及 320℃的热风对 PE/双重牛皮纸/PE/AL/PE 挤压涂布材料进行表面杀菌、容器成型、无菌充填的技术开发，并在世界上推广应用。单纯 UHT 设备制造商还有英国 APV 公司，美国 De Laval 公司、Creamary Package 公司、Stork 公司、Crepaco 公司等，这些公司已为人们所熟知，其装置得到广泛采用。

在美国，American Can 公司于 1938 年向罐中无菌充填巧克力奶；Avoset 公司向瓶中，继而向罐中无菌充填无菌奶油，室温下保证期为 30 天；Real Fresh 公司于 1951 年开始在市场上销售 UHT 灭菌乳的无菌充填罐头。Pitcher Pak 公司从 1960 年起经过 12 年的研究，确定了将 UHT 工艺方法制成的乳加工品无菌充填到涂布 PVDC 的白色 PE/黑色 PE/白色 PE 的复合材料容器的技术，可以在室温下保存 90 天。

目前，无菌软包装饮料在室温下甚至能存放 9 个月。

3.1.3. 基本过程

（1）物料经超高温杀菌达到无菌化　无菌加工与包装是相互独立的。物料首先要求达到无菌状态，一般是采用超高温瞬时灭菌装置（UHT）来处理。UHT 装置主要由换热器、均质机、CIP 系统（就地清洗系统）和控制仪表屏组成，其中换热器是 UHT 装置的心脏，决定了它的传热速度和热交换效率。物料流经 UHT 杀菌装置后达到无菌状态，同时最大限度地保持了食品的品质和营养成分。

（2）包装材料的无菌化[40,41]　目前，无菌包装容器越来越多地使用复合纸盒，马口铁罐和玻璃瓶用得非常少，而其中又以利乐公司无菌包装系统所采用的 7 层纸塑复合材料为最典型。无菌利乐砖盒包装材料厚度约为 350μm，常见的结构为：

PE/(图案油墨)/双层纸/PE/铝箔/双层 PE

为了保证容器的无菌，包装材料在复合时通过290～320℃高温挤压涂布，因此制成的卷材本身就几乎是无菌的。将此卷材用 PE 膜进行收缩包装，再装上木制托盘（一般 12 卷）用 PE 收缩包装而供给，每个卷材都是在保持收缩包装的状态下送入无菌室的。其次，包装材料在无菌包装机上成型前，在卷材内面滚涂上双氧水，灌装前喷 320℃的无菌热空气进行热杀菌，同时使残留的过氧化氢分解。这样做能充分保证包装容器是无菌的。

（3）包装的无菌化　无菌包装是在无菌包装机上进行的，确保无菌充填和密封。

3.2. 真空和充气包装

3.2.1. 真空包装

真空包装也称减压包装。一般来说，在食品中生长的霉菌和需氧细菌，如果在无氧状态下就不能繁殖，真空包装正是针对此而发明的[42]。

真空包装的特点是：①排除包装内的气体，再加热时就加快了热量传递，提高效率，并能避免气体因受热膨胀而使包装袋破裂；②排除了氧气，使脂肪氧化降至最低，并抑制某些微生物的生长，延长食品货架寿命。

造真空的方法通常有加热排气密封和抽气密封两种方式，后者因减少了内容物受热时间，更好地保全食品的色、香、味，因而应用更广泛。

真空包装是在真空密封包装机上进行的作业，根据产品种类和包装容器类型，选用适当的温度和真空度，一般真空度为 1～4kPa，最后包装食品中真空度在 600Pa，实际上是不会做到完全真空的。

真空包装不适于下列食品包装：①真空下易碎和易变形的食品；②真空下易结块的粉状食品；③真空下会刺破包装的带棱角的食品。

3.2.2. 充气包装[43,44]

充气包装也称气体置换包装，是采用不活泼的气体如氮气和二氧化碳等置换包装件内的活泼气体（如空气）。充气的作用是减少或避免食品的氧化变质，抑制微生物生长繁殖，更好地保持食品的色、香、味和营养成分。

食品充气包装的效果如何，关键在于能否使空气与气体彻底置换。有两种方法：一种是进行抽真空排气，再充入非活泼气体；另一种是快速充氮置换法，如茶叶等的充气包装。

针对不同的食品选用不同的气体，才能起到应有的保持效果，表 6 列出了部分食品充气包装所推荐使用的气体。

表 6　各种食品充气品种和作用

食　品	充气种类	充气作用
大豆加工品		
豆豉	N_2	可减缓成熟度
豆制品	N_2	防止氧化
壳类物加工制品		
年糕	CO_2	防止发霉
面包	CO_2	防止发霉

续表

食 品	充气种类	充气作用
壳类物加工制品		
干果仁	N_2	防止氧化、吸潮、香味失散
花生仁、杏仁	CO_2+N_2	防止氧化、吸潮、香味失散
油脂		
食用油	N_2	防止氧化
水产		
鱼糕	CO_2	抑制微生物和霉菌的发育
烤鱼肉	CO_2+N_2	抑制微生物和霉菌的发育
紫菜	N_2	防止变色、氧化、香味失散和昆虫发育
乳制品		
干酪	CO_2、CO_2+N_2	防止氧化
奶粉	N_2	防止氧化
肉		
火腿、香肠	CO_2、N_2	防止氧化、变色、抑制微生物繁殖
烧鸡	CO_2+N_2	
点心		
蛋糕、点心	CO_2，CO_2+N_2	抑制微生物的繁殖
油炸果	CO_2，N_2	防止氧化
饮料		
咖啡、可可	CO_2，N_2	防止氧化、香味散失、微生物破坏
烧麦		
夹馅面包	CO_2	抑制微生物的繁殖

3.2.3. 材 料

真空和充气包装都需要选择气密性良好的包装材料，就真空包装而言，主要是防止大气中的氧气渗入包装；而充气包装，主要是防止包装内的气体外逸，同时也要防止大气中的氧气渗入包装内。

(1) 金属包装材料及容器 金属包装材料有很好的机械强度，对气体渗透的阻隔性高，容器也容易密封，所以是传统的真空和充气包装容器，如各种金属罐。

(2) 玻璃包装容器 玻璃（瓶）有较高的刚性和气体阻隔性，配上合适的盖子，也能作为真空和充气包装的容器。

(3) 塑料和复合材料 塑料和复合材料品种繁多，性能各异，对气体的阻隔能力也各不相同，作为真空包装和充气包装的塑料薄膜，除了要符合食品卫生及具有一定的强度外，还必须气密性优良。

a. K 涂薄膜 利用 PVDC 优异的阻隔性能，如 KOP/PE、KOP/CPP、KPET/PE 等复合材料。

b. 以 EVAL 薄膜为主的复合材料 如 OPP/EVAL/PE、PET/EVAL/PE、NY/EVAL/PE 等，中间层为阻气性能极好的 EVAL 膜。

c. 以 PVDC 为主的复合材料 如日本吴羽化学公司的 K-FLEX (OPP/KF/CPP)；美国道化学公司的 Saranex(SX-26；PE/萨典/PE；SX-56；PP/萨典/PP) 等。

d. 真空镀铝薄膜 如东丽公司的“鲁米拉”，在 PET 膜上真空镀铝作为中间层；此外还有 PE、PP 膜镀铝。

3.3. 蒸煮袋包装

3.3.1. 定 义

蒸煮袋是指能用于包装食品并能经受高温蒸汽 (100℃以上) 加热杀菌的复合薄膜袋，也称可蒸煮的软包装或软罐头[45]。起先是由美国陆军 Natick 研究所开发研制，用于宇航员食品包装和军用食品包装。它首先在瑞典工业化生产，1969 年日本东洋制罐公司也开始生产。中国于 1982 年开始研制。

3.3.2. 特 征

蒸煮袋食品与罐装食品相比，使用柔软的包装材料，施以没有包含空气的预留容量的真空包装，借此形成紧凑而且厚度较薄的包装形态，因此传热快，在短时间内可以完成杀菌，如图 7 所示。

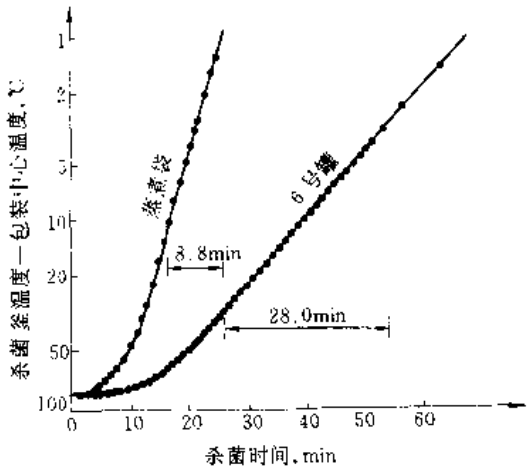


图 7 袋装与罐装的包装内温度传递速度的比较
杀菌条件：110℃，60min；蒸汽比：85%；
内装物：充填 200g

3.3.3. 材 料

蒸煮袋要求具备：①良好的防湿阻气性能；②良好的耐热性，耐蒸煮性，蒸煮后尺寸稳定；③热封性要好，强度要高；④有良好的机械性、耐冲击性、耐针孔性。

蒸煮袋的结构材料可分为内、中、外 3 层。

(1) 内层材料 PE 膜耐热性差，而 PP 膜热封性差，因此一般采用经过 PE 改性的 PP 膜，如日本窒素公司生产的 E8277，有较高的热封强度，耐油性好，无异味，耐热水蒸煮性也很好。

(2) 中间层材料　为蒸煮袋提供阻隔性和强度，一般使用铝箔(不透明蒸煮袋)和聚酯膜或尼龙膜(透明蒸煮袋)。

(3) 外层材料　外层材料要求有良好的机械强度和透明度；耐磨、耐冲击、耐蒸煮；能提供良好的反印刷性。因此，一般采用尼龙、聚酯和拉伸聚丙烯。

3.4. 防潮包装

3.4.1. 定　义

为了防止食品在流通过程中因湿度改变(吸湿或脱湿)而使食品品质变劣的包装，称为防潮包装。防潮包装一般不允许水蒸气透过包装材料，即使可以也要控制在一定的限度以内。

3.4.2. 材　料

(1) 金属与玻璃　具有一定厚度的金属材料和玻璃材料，能起到完全阻隔水蒸气的作用，因此是理想的防潮包装材料。但这些材料也存在着不足之处，如金属易被腐蚀，玻璃体重、质脆易碎、运输不便，因此逐渐被塑料及复合材料取代。

(2) 塑料及复合材料　防潮包装应该选择等级高的防湿材料，而材料的防湿性能常采用透湿度来衡量(表7)，透湿度(R)是表示在一定温度、湿度条件下，面积为 $1m^2$ 的包装材料或容器，在 24h 内透过水蒸气的量。

表 7　透湿度与防湿材料等级

等　　级	透湿度，$g/(m^2 \cdot 24h)$
轻度防湿材料	<100
普通防湿材料	<50
一般高度防湿材料	<15
高度防湿材料	<5
非常高防湿材料	<1
完全防湿材料	约 0

由于塑料的透湿性能与其分子结构有密切关系，如亲水性树脂透湿率较大，极性树脂透湿率较大；高密度塑料透湿率较小，取向膜透湿率较小等。因此对选择防湿塑料材料而言，就要优先考虑非极性塑料、高密度塑料和拉伸膜。

常用的防湿材料有 PE、PP、PVDC 等，一般 HDPE 优于 PP，PP 优于 LDPE，且 PP 一般不单独用作防湿包装材料。PVDC 在防潮包装上使用较多，主要是利用其极高的阻隔性能。在复合材料中，一般要有 PE 膜、铝箔或 PVDC 膜。

单一的聚酯膜、单一的尼龙膜、单一的聚乙烯醇膜和单一的玻璃纸不宜用作防潮包装材料。

4. 工艺设备

包装是食品生产中必不可少的组成部分，是生产过程中的最后一道工序，经过处理加工过的食品物料借各种包装机械与设备达到产品包装的目的，便于食品的贮藏、运输和销售。

4.1. 工艺流程[40]

食品依据物料性状可分为流体食品、干粉状食品(粉状、粒状)和固体食品；依据包装材料可分为纸包装(袋、盒)食品、玻璃瓶装食品、金属罐装食品和塑料包装食品。不同的食品包装尽管形式可能不一样，但主要的工艺过程大体是一致的，即包括成型阶段、充填阶段和封合阶段，最后进行集合包装和运输，如图 8 所示。

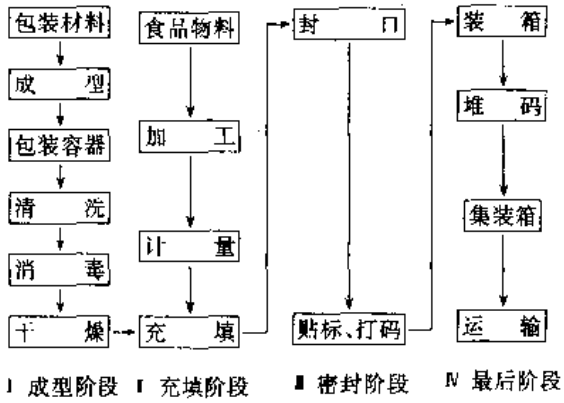


图 8　食品包装一般流程图

(1) 成型阶段　对于纸、塑和复合包装材料，首先要进行容器成型，有制袋、纸/塑盒成型和塑料中空容器成型等，如果是进行无菌包装，则材料和容器本身要进行灭菌，以达到无菌化状态。对于金属罐装食品，则要先行制罐。玻璃瓶一般在食品包装上是可以多次使用的，所以对于回收瓶充分的清洗和消毒是十分必要的，有时视需要还要进行干燥。

(2) 充填阶段　物料在充填时要进行准确计量，即实行定数供给或定量供给。对于液体食品，可采用容积定量法，如计量杯定量、定量泵定量和液位控制定量等。对于粉末、细颗粒及不规则的小块等松散物品，则采用各种称量装置，如单杆秤、多杆秤和电子秤连续称量等分截取装置。

充填装置种类繁多，而对于充填液体物料的机器特称为灌装机。

(3) 密封阶段　对于不同形式的包装，可选择封口、封盖和封边。在食品包装中，多采用热封合、粘结封合和压封与焊封等。

在成型-充填-密封后，要进行贴标和打码，贴标由贴

标机完成，打码由打码机控制，有接触打码和激光喷码等方式。

(4) 最后阶段 在完成单个产品包装后，一般要按规定件数进行装箱和堆垛，有时在大包装外还要采用收缩包装或拉伸包装。随着集装箱运输业的发展，现代产品包装还包括各种集合包装，如集装箱包装、托盘包装等。

4.2. 常用食品包装机械种类[47,48]

一般包装机械设备可以分为3大类：包装材料或容器加工成型设备；印刷机械设备；产品包装机械设备。食品工业中包装机械主要是指后者，即完成全部或部分食品包装过程（包括充填、裹包、封口等主要工序，以及清洗、消毒和堆码等前处理及后道工序）的机器。按其功能可分为充填机、封口机、裹包机、多功能包装机、贴标机、集装机、清洗与杀菌处理机等。

(1) 充填机 将食品按预定量充填到包装容器内的机器称为充填机。按照计量方式的不同可以划分为：

a. 容积式充填机 包括量杯式充填机、柱塞式充填机、插管式充填机、螺杆式充填机、料位式充填机、定时式充填机等。

b. 称重式充填机 包括间歇称重式充填机、连续称重式充填机、称重离心等分式充填机等。

c. 计数式充填机 包括单件计数式充填机、多件计数式充填机等。

(2) 封口机 封口机是指将盛有食品的包装容器进行封口的机器，按照封口材料可以划分为：

a. 无封口材料封口机 包括热压式封口机、冷压式封口机、折叠式封口机、插合式封口机、熔焊式封口机等。

b. 有封口材料封口机 包括压合式封口机、旋合式封口机、卷边式封口机等。

c. 有辅助封口材料封口机 包括粘结式封口机、胶带式封口机、缝合式封口机、钉合式封口机、结扎式封口机等。

(3) 裹包机 裹包机是用挠性包装材料全部或局部裹包产品的机器，包括半裹式裹包机、全裹式裹包机、缠绕裹包机、拉伸裹包机、贴体包装机和收缩包装机等。全裹式裹包机中又包括折叠式裹包机、扭结式裹包机和单缝式裹包机等。

(4) 多功能包装机 随着包装技术的飞速发展，出现了许多一机多用的多功能包装机，可以在一台机器上完成两个或两个以上的包装工序。常见的有：充填-封口机、成型-充填-封口机、真空包装机、充气包装机（或真空-充气包装机）以及裹包-贴标机等，其中应用最多的是成型-充填-封口机，较常见的有立式或卧式制袋充填包装机、纸盒成型-充填包装机、泡罩成型-充填包装机和熔融成型-充填包装机等。快速多功能包装机是现代包装机发展趋势之一。

(5) 前处理设备 食品包装中前道工序有时需要配置清洗机、杀菌机和干燥机等。

清洗机常用的有湿式清洗机和机械式清洗机；杀菌机有热杀菌机、化学杀菌机和电离杀菌机等；干燥机多用热式干燥机和机械干燥机等。

(6) 后道工序设备 后道工序设备一般包括贴标机、贴管机、整理机、装箱机、捆扎机、堆码机等，可根据需要选择配置。

5. 安全性与卫生

食品包装是保持食品的色、香、味、形及延长货架寿命的重要一环，被包装的食品及包装材料都要符合食品卫生的要求。

包装材料的安全性，可分为材料本身的安全性、包装内装物的保全性和废弃物处理时的安全3个阶段，其中材料本身的安全特性直接与食品卫生相关联。

5.1. 非塑包装材料的溶出物与安全卫生

5.1.1. 纸制品

纸的卫生问题主要在于原料及加工[49]。纸以纸浆为主要原料，加入施胶剂、填料、漂白剂、染色剂等添加剂。施胶剂主要采用松香皂；填料采用高岭土、碳酸钙、硫酸钡等；漂白剂采用次氯酸钙、过氧化氢等；染色剂有酸性染料、碱性染料、无机和有机颜料等，此外荧光染料用得也不少。

纸的溶出物多半是来自纸浆及施胶剂等物质，染色剂只限于作为食品添加剂的方可使用，食品卫生法规定荧光染料禁止在食品包装材料中使用，纸浆不得使用回收废纸来制作。此外，食品包装纸用石蜡应为食品级，禁用工业级；印刷油墨应符合食品卫生要求，且不得印刷在接触食品面。表8为食品包装用纸卫生标准。

表8 食品包装用纸卫生标准

项目		指标
铅(以Pb计)(4%乙酸浸泡液中)，mg/L	≤	5
砷(以As计)(4%乙酸浸泡液中)，mg/L	≤	1
荧光性物质(365nm及254nm)		不得检出
致病菌(系指肠道致病菌、致病性球菌)		不得检出
大肠菌群，个/100个	≤	3

5.1.2. 玻璃瓶罐

玻璃的溶出物主要为二氧化硅和钠的氧化物，对食品的品质没有影响，且二氧化硅在许多食品中都存在。在食品包装上用于接触食品的玻璃一般不含铅和镉，是公认安全的食品包装材料。在美国，规定要幼儿食品必须用

玻璃容器来包装。但是，玻璃的着色需要用金属盐，存在着来自原料中的溶出物，所以应该检验铅（铅结晶玻璃）及砷（消泡剂）的溶出量，若是铅结晶玻璃，则铅溶出量应限定在1～2mg/kg之间。

5.1.3. 陶瓷与搪瓷

陶瓷与搪瓷为了制成光滑、不透气的表面，需要在表面上釉，所用的釉是硅酸钠和金属盐，以铅用得较多，且陶瓷器还使用各种颜料以作加彩装饰，彩料中还必须加有铅盐的助溶剂。因此这类包装材料主要是对其表面与食品直接接触的釉子所析出的铅和镉的限量作了规定，见表9。

表9 陶瓷、搪瓷食具容器卫生标准

指 标	铅，mg/L ≤	镉，mg/L ≤	标 准
陶瓷食具	7.0	0.5	GBn 148—81
搪瓷食盒	1.0	0.5	GB 4804—84

5.1.4. 金 属

用于食品包装的铝材纯度很高(99.99%)，几乎不含杂质，在卫生上目前认为是没有问题的，但回收铝往往夹杂有其他金属，因此规定回收铝不得用来制作食具容器。

大多数的罐头是由镀锡薄板制成的，三片焊锡罐的接缝是用焊封的，焊料是铅锡合金，其中铅含量高达95%，铅在人体蓄积造成慢性中毒；此外溶出的锡会形成有机酸盐，也存在着毒性。因此焊锡罐的用量正逐步减少，罐头容器向着二片罐方向发展。不锈钢常用作食物器具，一般公认比较安全。

5.2. 塑料包装材料的单体迁移与安全卫生[50]

一般来讲，高聚物本身是无毒的，但其中存在的少量游离单体和加工过程中添加的增塑剂等小分子物质却可能存在一定的毒性。当用塑料包装食品时，这些小分子单体或添加剂就可能因直接接触而向食品中迁移，其结果有可能影响食品的感官品质，甚至对人体造成危害。

塑料的卫生问题比较复杂，在确定安全卫生标准时，需要做一系列的毒理学试验，包括急性毒性试验、蓄积毒性试验、亚急性试验和慢性毒性试验。

关于聚合物单体迁移，常使用顶空气相色谱法（HS-GC）检测单体迁移量。理论研究方面也开展得较多。

5.2.1. 聚氯乙烯的卫生性

聚氯乙烯的卫生问题主要是：氯乙烯单体的残留问题，添加的增塑剂和稳定剂毒性问题，添加剂在水、油、酒精、酸、碱中的溶解度问题。

对于用作食品包装的聚氯乙烯制品中的残留单体，各国都有不同的规定，如美国食品和药物管理局（FDA）规定，食品级聚氯乙烯包装材料、板材或片材氯乙烯单体残留量（VCM）为10μg/kg以下，软管、衬圈或垫片中残留量为5μg/kg以下。日本、欧共体国家规定VCM为1mg/kg以下，迁移量小于0.01～0.05mg/kg。中华人民共和国国家标准规定，对硬塑制品食品级PVC，其中VCM应小于5mg/kg，如果是啤酒、饮料瓶垫用PVC制品，则VCM应小于1mg/kg。对于PVC薄膜，则只有选用FDA核准的增塑剂才能用于食品包装。

5.2.2. 聚苯乙烯的卫生性

聚苯乙烯树脂本身无毒，但单体苯乙烯有毒性，其最大无作用剂量为133mg/kg。有关聚苯乙烯中单体向食品内容物迁移的问题，日本曾以含苯乙烯单体5020mg/kg的聚苯乙烯容器装发酵乳和乳酸菌饮料于5℃、20℃及30℃保存5、10和20天，结果发现发酵乳中含苯乙烯0.008～0.193mg/kg，乳酸菌饮料中含苯乙烯0～0.163mg/kg。所以当聚苯乙烯中单体残留量较低时，应用于食品包装应该是安全的。但是当制取发泡性聚苯乙烯或其他聚苯乙烯时，所加的发泡剂或其他添加剂必须无毒，才能应用于食品包装。中华人民共和国国家标准GB 86—80是关于聚苯乙烯食具包装容器的卫生标准。

5.2.3. 聚偏二氯乙烯的卫生性

实用的聚偏二氯乙烯是偏氯乙烯（VDC）与氯乙烯（VC）的共聚物，因此PVDC塑料的卫生性问题与PVC塑料一样，主要是VC单体残留与增塑剂及稳定剂的加入。但对VDC单体的毒性问题存在争议，有些报告认为VDC没有毒性或不能确证有毒，但有些研究者却认为有致癌危险，对包装材料中的VDC单体残留量应加以限制，如日本规定在包装材料中，VDC单体的含量必须在6mg/kg以下，蒸发残留量应在30mg/kg以下。

5.2.4. 聚对苯二甲酸乙二醇酯（聚酯）的卫生性

聚酯的卫生性首先是树脂在聚合过程中所用的金属催化剂的残渣，其最大含量在300mg/kg左右，但是通过长期保存实验，溶出量则在10μg/kg以下。将聚酯的提取浓缩液进行长期饮用，证明没有不良影响。聚酯加工时不添加增塑剂，本身化学性质稳定，因此从包装卫生角度看可以认为是比较安全的。但是如果在加工过程中干燥不充分，则有可能发生酯键水解，乙二醇从酯中水解出来，进而氧化成乙醛而析出，将会对包装内容物如矿泉水等的口味产生影响。

5.3. 有关法规[51]

食品包装法规比较繁杂，不同国家、地区有不同的规

定，并且要随着分析检测技术的发展而不断更新。一般来讲，食品包装卫生法规是在食品卫生法制度之后发展起来的，所以它附属于食品卫生法。美国、日本、欧洲共同体国家已有食品包装的相应法规。

英国1955年通过了《食品与药品法》总则，并有许多细则作补充，1969年出版发行《食品包装塑料的安全使用法典》，1973年及1979年两次发行修订版。

欧洲经济共同体（EEC）1976年11月批准通过了关于《材料和器具》的指令，以逐步消除各成员国法律之间的差异，制订统一的包装法规。

日本1947年颁发食品卫生法（法律第233号），在第三章中对营业上使用的食品器具及容器包装的卫生管理原则作出了规定。

在美国，相应的法令是《食品、药品和化妆品法》（1938），载于《联邦法典》。在食品添加剂修正条例中，副款6阐述了大部分的食品包装法令，共包含97个部分。

中华人民共和国1982年11月29日通过颁发了《中华人民共和国食品卫生法（试行）》，于1983年7月1日起试行。从1996年4月1日起，新的《中华人民共和国食品卫生法》正式施行，其中包括了有关食品包装的管理规定。

6. 环境保护

包装是人类文明进步的体现，但随着包装工业的发展，对环境造成了极大污染[52,53]，人类文明处于受威胁之中，如今人们赖以生存的地球环境正逐步恶化，首先是城市垃圾排出量的激增及垃圾质量的变化，日益成为大家关心的社会大问题。

在城市垃圾中，来自食品包装的垃圾构成了其主要成分，如瓶、罐头、瓦楞纸箱、包装纸、塑料包装容器等，并且食品、饮料等废弃包装不论是种类还是数量都会逐年增加。对此首先应是回收，其次是处理，再就是再资源化[54,55]。

玻璃瓶如啤酒瓶、牛奶瓶等，可以用作周转瓶，经过回收利用，提高使用效率，达到垃圾减量化及资源再利用的目的。但是这中间也不是没有问题的，一个是回收使流通扩大，再一个是运费增加，并且回收瓶需要清洗、消毒，要消耗大量的水和资源。

一次性玻璃瓶、金属罐、纸包装材料可以实现再资源化。玻璃瓶轧成碎玻璃后可以用作建筑材料或铺路，回收纸可以用于生产废纸浆，金属罐回收后经分类、处理后可以重新进行冶炼。比起周转瓶的回收，以碎玻璃方式回收可能要更好一些，更符合紧缩化，回收费也会低些。

对于塑料包装材料，由于它是合成高分子材料，在自然界中不能被降解，因此长期以来丢弃的塑料包装材料对环境造成了极大的污染，如铁路沿线废弃的塑料袋、塑料快餐盒等造成了严重的“白色污染”，使农田、地下水等受到严重影响。废弃塑料处理曾经使用掩埋的方法，但掩埋地点终究是有限的，而且从长远来看一样没有解决问题，仍可能对环境造成污染。

近来对塑料的再资源化引起了人们的普遍关注，一是以物的方式，可以用废弃塑料剪碎后加工成各种生活用品，如用于替代户外木板，不会担心腐烂问题；还有用于儿童娱乐场所、运动场地、公园小桥等。另一个考虑以能源的方式。提到资源化，人们往往首先考虑的是物本身的利用，而很少考虑能源化，塑料却是极适合于能源化的物质，保有能量是塑料区别于玻璃金属等包装材料的特征，可以不经过分选，而将塑料与其他可燃垃圾一起焚烧，利用焚烧时的热来产生蒸汽，可以发电、取暖、供热水等，热量越高的塑料利用价值也越大。但是，塑料燃烧会造成很大的环境污染，而且其排放的烟往往是有害气体，这是存在的一个实际问题。现在有一种新的城市垃圾资源化技术，就是烘烤垃圾使之气化的热分解技术。在这项技术里，为提高回收气体的热量，就要提高塑料的混合率，这种以能量化为目标时，混入塑料是起到提高热能的作用。

参考文献

[1] 横山理雄、石谷孝佑著，李明珠译，《食品与包装》，1页，轻工业出版社，北京，1989年。

[2] 任天飞主编，《包装辞典》，1页，湖南出版社，长沙，1991年。

[3] MacDonald, R. G., "Pulp and Paper Manufacture", 2nd ed., vol. 1～3, McGraw-Hill, New York, 1969.

[4] Dyer, H. (ed.), "Lockwood's Directory of the Paper and Allied Trades", Vance Publishing Corp., New York, 1985.

[5] Wirtzfeld, R., "The Paper Yearbook", Harcourt Brace Jovanovich, Inc., New York, 1984.

[6] Inskeep, G. C., Horn, P. V., "Cellophane", *Ind. Eng. Chem.*, **44** (11), 2512～2521 (1952).

[7] Libby, E. E., "Paper. vol. 2. Pulp and Paper Science of Technology", McGraw-Hill, Inc., New York, 1962.

[8] M. 贝克主编，孙蓉芳等译，《包装技术大全》，932～937页，科学出版社，北京，1992年。

[9] 杜朋编译，《包装纸盒结构设计图册》，中国标准出版社，北京，1993年。

[10] HanLon, J. F., "Handbook of Package Engineering", 2nd ed., section 14, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.

[11] US 4337116 (June 29, 1982), Foster, P. D., Stowers, C..

[12] "Guide to Tinplate", Pub. No. 622, International Tin Research Institute, Middlesex, UK, 1984.

[13] "Tin Mill Products Manual", American Iron and Steel Institute, Washington, D. C., 1975.

[14] "Guidelines for the Use of Aluminum with Food and Chemicals", The Aluminum Association, Washington, D. C., 1984.
[15] Bakker, M., "The Competitive Position of the Steel Can", in "Technology Forecast", Conn., 1984.
[16] 欧建昌,《食品包装与材料》,71～176页,轻工业出版社,北京,1989年。
[17] Graham, P. W. L., "Lightweighting, Strengthening, and Coatings", *Glass Technol.*, **25**, 7 (1984).
[18] GB 471590 (Sept. 6, 1937), (ICI Ltd.).
[19] Raff, R. A. V., Allison, J. B., "Polyethylene", chapter 3, Interscience Publishers Inc., New York, 1956.
[20] BE 560617 (1955); US 2825721 (Mar. 4, 1958), Hogan, J. P., Bands, R. L. (Phillips Petroleum Co.).
[21] Benning, C. J., "Plastics Films for Packaging: Technol Applications and Process Economics", pp. 80～83, Technomic Publishing Co., Inc., 1983.
[22] *Plast. Worlds*, **42**, 108 (1984).
[23] Fried, J. R., "Polymer Technology-Partl; The Polymers of Commercial Plastics", *Plastics Engineering*, **38**, 49～55 (1982).
[24] Harris, H. P., Payne, M. T., Mienre, J. P., *Plast. Technol. Eng.*, **14** (2), 171 (1980).
[25] Brown, W. E., Delassus, P. T., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **14** (2) 171 (1980).
[26] Harper, C., "Handbook of Plastics and Elastomers", McGraw-Hill Inc., New York, 1975.
[27] 同[8],330～395页。
[28] 张开、邹明国等,"食品包装用PVA/PE复合薄膜的研究",载于《国际包装学术讨论会文集》(中文版),313～315页,332页,中国机械工业委员会,1986年。
[29] US 2465319 (May 22, 1949), Whinfield, J. R., Dickson, J. T. (E. I. Du Pont de Nemous & Co., Inc.).
[30] Lupton, E. C., *Mod. Packag.*, **52** (12), 26 (1979).
[31] Gilbort, M., *Plast. Eng.*, **34** (10), 41 (1979).
[32] 周祥兴编著,《软塑包装材料及工艺》,42～44页,东南大学出版社,南京,1991年。
[33] Bakker, M., "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", p. 202, pp. 270～275, John Wiley & Sons, Inc., 1986.
[34] US 3204272, Rees, R. W..
[35] 孙俊华、彭康珍、林罗发,《包装材料与包装技术》,239～249页,暨南大学出版社,广州,1992年。
[36] Robe, K., "Tomato Sauces in Aseptic Cartons", *Food Processing*, **11**, 42～44 (1991).
[37] Tillotoson, J. E., "Aseptic Packaging of Fruit Juices", *J. Agric. and Food Chem.*, **38** (3), 63～66 (1984).
[38] Marcy, J. E., Nagy, N., "Symposium on Nutritional, Sensory and Chemistry Changes Associated with Aseptic Packaging of Food", *J. Agric. and Food Chem.*, **34** (3), 383 (1986).
[39] Amantea, G. F., "Aseptic Packaging of Dairy Products", *J. Agric. and Food Chem.*, **37** (4), 138～142 (1983).
[40] Ito, K. A., Stevenson, K. E., "Sterilization of Packaging Materials Using Aseptic Systems," *J. Agric. and Food Chem.*, **38** (3), 60～62 (1984).
[41] Nelson, P. E., "Outlook for Aseptic Bag-in-Box Packaging of Products for Remanufacture", *J. Agric. and Food Chem.*, **38** (3), 72～73 (1984).
[42] 同[35],220～230页。
[43] "Controlled Atmosphere", *Food Eng.*, **56** (6), 52～53 (1984).
[44] Finne, G., "Modified and Controlled Atmosphere Storage of Muscle Foods", *Food Technol.*, **36** (2), (1982).
[45] "Paper; Packaging; Flexible Barrier Materials; Business CopyProducts", 1984 Annual Book of ASTM Standards (Sect. 15).
[46] 弗兰克·A·潘恩、黑瑟·Y·潘恩著,鲁正行等译,《食品包装手册》,轻工业部包装印刷联合总公司,1987年。
[47] 曾仁汝,《包装概论》,湖南大学出版社,长沙,1989年。
[48] 许林成、彭国斌等,《包装机械》,湖南大学出版社,长沙,1989年。
[49] 同[1],230～268页。
[50] 冯绍胜,《塑料在食品包装中的应用》,中国食品出版社,北京,1988年。
[51] 同[16],109～128页。
[52] "1985 Edition of Facts and Figures of the US Plastics Industry", The Society of the Plastics Industry, New York, 1985.
[53] Cavanagh, J. C., "Packaging, Will Plastics Dominate?", *Resource Recyc.*, **4** (2), 14 (1985).
[54] Begley, T. H., Holliffield, H. C., "Recycled Polymers in Food Packaging: Migration Considerations", *Food Technol.*, **11**, 109～112 (1993).
[55] Lai, C. C., Yam, K. L., Selke, S. E., "Recycled Plastics: Developments and Applications", School of Packaging Michigan State University, Michigan, 1987.

基本参考文献

1. 日本包装技术协会编,蔡少龄、范文高等译,《包装技术手册》,机械工业出版社,北京,1994年。
2. Bakker, M., "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", John Wiley & Sons, Inc., 1986.
3. 陈中豪,《包装材料》,湖南大学出版社,长沙,1989年。
4. Prine, F. A., Paine, H. Y., "A Handbook of Food Packaging", Leonard Hill Co., London, 1983.

shipin baocang

食品保藏 Food Preservation

陈祥奎 中国食品发酵工业研究所

1. 概述 …… 782
1.1. 引起食品腐败的微生物 …… 782
1.2. 引起食品中毒的微生物 …… 783
2. 食品罐藏 …… 783
2.1. 罐藏食品的种类 …… 783
2.2. 罐藏食品的容器 …… 783
2.3. 罐藏食品工艺 …… 783
2.3.1. 排气 …… 783
2.3.2. 密封 …… 783
2.3.3. 杀菌 …… 784
2.3.4. 冷却 …… 784
2.4. 无菌包装罐藏 …… 784
2.5. 高压保藏 …… 785
2.6. 中国罐藏食品发展状况 …… 785
3. 食品干藏 …… 785
3.1. 原理 …… 786
3.2. 干燥过程的特性 …… 786
3.3. 干燥方法 …… 786
3.3.1. 晾晒 …… 786
3.3.2. 对流干燥 …… 786
3.3.3. 传导干燥 …… 786
3.3.4. 微波干燥 …… 786
3.4. 干制食品的包装 …… 786
3.5. 发展趋势 …… 787
4. 食品冷藏 …… 787
4.1. 原理 …… 787
4.2. 冷藏工艺 …… 787
5. 食品冻藏 …… 788
5.1. 食品冻结过程 …… 788
5.1.1. 冻结规律 …… 788
5.1.2. 影响冻结的因素 …… 788
5.2. 冻结方法 …… 788
5.2.1. 静置法 …… 788
5.2.2. 强制通风法 …… 788
5.2.3. 喷淋法 …… 789
5.2.4. 间接接触法 …… 789
5.3. 包装和贮藏 …… 789
5.4. 发展趋势 …… 789
6. 食品辐照保藏 …… 789
6.1. 原理 …… 790
6.2. 辐照应用与剂量 …… 790
6.3. 辐照食品的安全卫生性 …… 790
6.4. 发展方向 …… 790
7. 食品烟熏保藏 …… 790
7.1. 原理及作用 …… 790
7.2. 烟熏方法 …… 790
7.3. 发展趋势 …… 791
8. 食品化学保藏 …… 791
8.1. 化学保藏剂的种类及其功能 …… 791
8.1.1. 食品防腐剂 …… 791
8.1.2. 食品抗氧化剂 …… 792
8.2. 应用原则及法规 …… 792
8.3. 发展趋势 …… 792
9. 食品腌渍保藏 …… 792
9.1. 腌渍原理与作用 …… 792
9.1.1. 渗透作用 …… 792
9.1.2. 扩散作用 …… 792
9.1.3. 发色作用 …… 792
9.1.4. 发酵作用 …… 793
9.2. 腌渍方法 …… 793
9.2.1. 干法腌渍 …… 793
9.2.2. 湿法腌渍 …… 793
9.2.3. 混合腌渍 …… 793
9.2.4. 糖渍 …… 793
9.3. 发展趋势 …… 793
参考文献 …… 793
基本参考文献 …… 794

1. 概 述

食品保藏系指当粮食在收获或禽畜屠宰后，为防止食品在微生物、酶、老鼠、昆虫等内源、外来的诸因素作用下发生不良的化学和物理变化，从而防止食品变质所采用的各种处理方法。主要有冷藏、冻藏、罐藏、干藏、腌渍、烟熏、发酵以及添加化学物和辐照保藏等。

中国古代即有用"焙"(即火干)的方法保藏五谷。周朝《周礼》中有"醯人掌五齐七菹"的记载，"菹"即酸菜。北魏《齐民要术》中提到用阴干方法制造肉脯和制酱菜等。唐代《云仙杂记》中有冰作冷饮的记载。食品干藏、腌渍、烟熏等古老的保藏方法，至今仍被广泛采用。自1873年苏格兰人制出第一台人工制冷的氨压缩机以来，出现了冷藏和冻藏。1810年N. 阿佩尔(Nicholas Appert)发明了用沸水煮瓶装食品的方法，并建立了世界第一个商业化罐头食品厂。食品辐照保藏则是20世纪中叶开始研究开发的新技术。

1.1. 引起食品腐败的微生物

凡能引起食品发生变化，从而使其失去原有营养价值、组织性状及色香味，成为不符合食品卫生要求的微生物，都属于食品腐败微生物。通常细菌、霉菌、酵母都能引起食品腐败，其典型的微生物见表1，以细菌和霉菌最为常见[1]。

表1 引起食品腐败的典型微生物

食品		腐败类型	微生物
谷物制品	面包	发粘	枯草芽孢杆菌肠膜芽孢变种
		长霉	黑曲霉、好食脉孢菌、毛霉菌、扩展青霉、黑根霉
		呈血色面包	粘质沙雷氏菌
		呈白垩状面包	橙色卵孢霉、扣囊拟内孢霉、可变丝孢酵母
	面粉	形成酸粉糊	芽孢杆菌
	通心粉	发生膨胀	阴沟肠杆菌
	糖果点心	软塘破裂	梭状芽孢杆菌
	糖浆		酵母
	废糖蜜	产生气体	接合酵母、酪酸梭状芽孢杆菌、产气气杆菌
乳制品	生乳	产酸	乳酸链球菌、乳酪链球菌、保加利亚乳杆菌
		蛋白发生分解	无色杆菌、黄杆菌、微球菌、假单孢菌、粪链球菌
		产气	产气气杆菌、多粘芽孢杆菌、梭状芽孢杆菌
		发粘	粘乳产碱菌
乳制品	巴氏灭菌牛乳	发酸	肠杆菌、乳微杆菌、嗜热乳杆菌、嗜热链球菌、酪酸梭状芽孢杆菌
		蛋白发生分解	芽孢杆菌、梭状芽孢杆菌、微杆菌
		产气	芽孢杆菌、梭状芽孢杆菌
		发粘	粘乳产碱菌、微球菌
	乳脂	产生蓝色荧光	脆弱假单孢菌
	乳粉	发生凝结	凝结芽孢杆菌耐酸性变种
肉类	鱼肉	产生粘液	无色杆菌、黄杆菌、假单孢菌、酵母
		产生丝状物	大毛霉、美丽枝霉
	碎鲜牛肉	发酸	乳杆菌、明串珠菌、微球菌、链球菌
	烟熏火腿	发酸	无色杆菌、巨大芽孢杆菌、腐化梭状芽孢杆菌、生孢梭状芽孢杆菌、乳杆菌、微球菌
		变软	溶组织梭状芽孢杆菌
	咸猪肉(培根)	变绿	乳杆菌、明串珠菌
		长霉	曲霉菌、交链孢霉、总状毛霉、匍枝根霉
	香肠	变绿	乳杆菌、明串珠菌
		产生粘液	微球菌
		长霉	霉菌和酵母
家禽和蛋	蛋	发生绿色腐败	荧光假单孢菌
		发生黑色腐败	产黑变形菌
		发生无色腐败	无色杆菌、假单孢菌
		长霉	青霉菌、枝霉、侧孢霉
		产生异味	无色杆菌、浓味假单孢菌、假单孢菌
	家禽	产生粘液	无色杆菌、假单孢菌、产碱菌、黄杆菌
		产生酸性粘液	产碱菌、假单孢菌
鱼	冻鱼	变味	无色杆菌、黄杆菌、微球菌、假单孢菌、粘质沙雷氏菌
		变色	荧光假单孢菌、微杆菌、霉菌、酵母
水生贝壳	冻虾	产生异味	无色杆菌
	蟹、牡蛎、大鳌虾	产酸	假单孢菌、黄杆菌、粘质沙雷氏菌、变形菌
罐藏食品	番茄汁	平酸腐败	凝结芽孢杆菌耐热酸变种
	豌豆、玉米	平酸腐败	嗜热脂肪芽孢杆菌
		产生硫化物	致黑梭状芽孢杆菌
	豌豆、玉米、肉	发生腐烂	生芽孢梭状芽孢杆菌

续表

食品		腐败类型	微生物
罐藏食品	蔬菜、肉	嗜热厌氧腐败	嗜热解糖梭状芽孢杆菌
	水果	丁酸腐败	巴氏梭状芽孢杆菌
		长霉	纯黄丝衣霉菌
软饮料(充气或不充气)		发生混浊 发生粘液	假丝酵母,球拟酵母 明串珠菌、芽孢杆菌、无色杆菌
果冻、果酱		长霉	曲霉菌、青霉菌
调味品		产气	短乳杆菌、酵母

1.2. 引起食品中毒的微生物

当食品被微生物污染，人或动物食用后会引起不同程度的食物中毒现象，其症状大多表现为腹痛、恶心、呕吐、腹泻等。引起食物中毒的微生物主要有细菌、真菌、病毒等，以细菌性食物中毒最为常见，主要有沙门氏菌、金黄色葡萄球菌、产荚膜梭状芽孢杆菌、肉毒梭状芽孢杆菌、副溶血性弧菌、蜡状芽孢杆菌、大肠杆菌 7 种。引起食物中毒的范围、程度与地域的生活、饮食习惯有密切关系，西欧、北美等国以食用动物蛋白为主，肉毒梭状芽孢杆菌引起的食物中毒较为多见。日本常见的是副溶血性弧菌的食物中毒。

2. 食品罐藏

将食品密封于容器中，经高温处理将绝大部分微生物杀灭，同时防止外界微生物再次侵入，从而在室温下长期贮存食品的保藏方法，称为食品罐藏法。最初是用沸水煮过的瓶盛装食品，经 100 多年的发展，陆续出现了先杀菌后无菌灌装、密封保藏新工艺和灌装密封后经加压处理的高压保藏法等。

2.1. 罐藏食品的种类

罐藏食品按原料不同分为肉禽类、水产类、水果类、蔬菜类和其他类 5 大类，每大类中又根据不同处理、调味方法分为若干类。肉禽类中有清蒸、调味、腌制、烟熏、香肠和内脏类，其中调味类罐头又因调味不同而分为红烧、五香、浓汁、油炸、豉汁、咖喱、沙茶等类别。水产罐藏也分属于清蒸、油浸、茄汁、豉汁、油炸及杂类等。水果罐头有糖水水果、果酱、果汁，其中果酱中又包括果泥、水果沙司、马末兰、果冻，果汁中也有原果汁、鲜果汁、果汁饮料、浓缩果汁几类。蔬菜罐头也分清渍类、醋渍和调味类。其他类罐头指炒米粉丝、核桃仁、四鲜烤夫、八宝斋罐头等。

2.2. 罐藏食品的容器

为满足罐藏工艺的需要，罐藏食品包装容器必须具备以下要求：

① 对人体无毒害，食品在长期与容器内壁接触过程中，不应发生有害人体健康的化学反应，也不给食品带来污染，影响食品风味。

② 具有良好的密封性，防止食品受到再污染。

③ 具有良好的耐腐蚀性能。

④ 适于工业化生产。

目前常用的罐藏容器主要有金属罐（镀锡铁罐、铝罐、镀铬铁罐）、玻璃瓶罐、塑料与铝箔复合袋、塑料罐、杯，以及纸容器等。

2.3. 罐藏食品工艺

食品原料经预处理（包括清洗、清除非食用部分、切割、检剔、修整等）、预煮、调味或直接装罐、加调味液或免加干装、排气、密封和杀菌、冷却等工序，完成罐头制造过程。其中，排气后的工序是罐头制程的基本工序。

2.3.1. 排　气

食品装罐后必须将罐内上部残留空气尽可能排除，以阻止需氧微生物的生长，防止或减轻杀菌时残留空气膨胀而使容器变形或破损，也可减轻罐内食品营养成分的损失和色香味变化。

排气的方法通常有热力排气法、真空封罐法和喷蒸汽封罐法，前者使用最早，也是最基本的，后来才发展了真空封罐法，并被普遍采用。

2.3.2. 密　封

密封是罐藏食品长期保存的关键工序之一。良好的密封性可保持罐内食品不再受外界影响而引起变质。金属罐的密封通常是以二重卷边方式完成，对卷边的外部和内部结构均有严格的技术标准。卷边顶部外观应平服光滑，其内侧不得有缺口、快口等；卷边下缘整齐，不得有轧伤痕迹。卷边内部结构通过仪器解析检测，以监控其密封性。

金属罐的密封由封罐机完成，最常见的有真空封罐

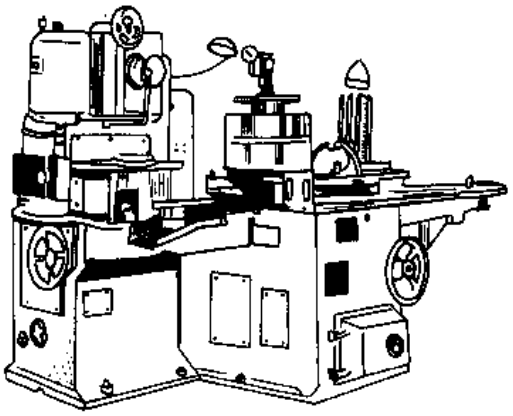


图 1　真空封罐机

机，见图1[2]。玻璃罐的密封则依罐口造型和罐盖形式不同有胜利罐封罐机、四旋盖柠盖机等。塑料复合材料容器的密封常用高频、热压和脉冲式密封机封边或封盖。

2.3.3. 杀 菌

罐藏食品的杀菌是将污染食品的致病菌、病毒和腐败微生物杀灭，但允许残留在罐内特殊环境下不引起食品腐败的微生物及其芽孢存在，并不要求绝对无菌，亦称"商业无菌"。杀菌也使食品中各种酶受到破坏或抑制，但要尽可能保持食品品质和营养价值。

杀菌要以腐败微生物对pH值的适应性及其耐热性不同为依据，分为低酸性、酸性、高酸性3类（见表2）[3]。通常低酸性食品要用100℃以上的高温杀菌，酸性和高酸性食品只需100℃以下的常压杀菌（亦称巴氏杀菌）。

表2 罐头食品按pH值分类

类别	pH值	食品种类	常见腐败菌	杀菌要求
低酸性	5.0以上	虾、蟹、贝类、禽、牛肉、猪肉、火腿、羊肉、蘑菇、青豆、青刀豆、芦笋、笋	嗜热菌、嗜温厌氧菌、嗜温兼性厌氧菌	高温杀菌105～121℃
	4.6～5.0	蔬菜肉类混合制品、汤类、面条、沙司制品、无花果		
酸性	3.7～4.5	荔枝、龙眼、桃、樱桃、李、枇杷、梨、苹果、草莓、番茄、什锦水果、番茄酱、荔枝汁、苹果汁、草莓汁、番茄汁、樱桃汁等	非芽孢耐酸菌、耐酸芽孢菌	沸水或100℃以下杀菌
高酸性	3.7以下	菠萝、杏、葡萄、柠檬、葡萄柚、果酱、草莓酱、果冻、柠檬汁、醋栗汁、酸泡菜、酸渍食品等	酵母、霉菌	

杀菌工艺条件主要由温度、时间、反压3个主要因素加以控制，达到不同产品所要的杀菌强度（F_0）值［指在一定的致死温度下杀死一定浓度的细菌所需要的加热时间，一般以121.1℃加热致死时间（min）来表示］。过去大部分采用经验方法确定每个具体产品的杀菌工艺条件，现已采用科学的计算方法，即一方面测定该产品的腐败对象菌的耐热性（D）值（在某一温度下该菌90%致死所需的时间），另一方面测定该产品在加热杀菌过程中的传热特性各种参数，然后通过公式计算出杀菌强度值。

最常用的杀菌设备是立式或卧式杀菌锅，以蒸汽或热水为加热介质。回转杀菌机是使罐头以轴向回转或头顶头旋转，以加速罐头热传导性，一般采用20～30r/min，可缩短杀菌时间30%～40%。静水压杀菌设备是利用在不同水柱压力下有不同沸点的原理，使加热室杀菌温度达到121～127℃，同时亦可使罐头回转，其工作原理如图2所示[4]。此外还有火焰杀菌（金属罐直接在火焰上滚动加热）、热空气杀菌、水封式杀菌设备等[5,6]。

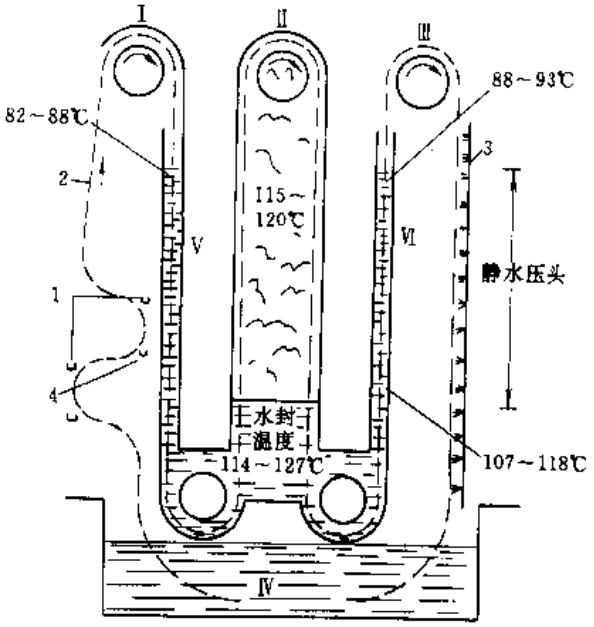


图2 静水压杀菌设备工作原理示意图

Ⅰ．预热区段；Ⅱ．蒸汽室；Ⅲ．空气冷却区段；Ⅳ．冷却水浴；Ⅴ．进罐管柱；Ⅵ．出罐管柱

1—进罐处；2—输送带；3—喷冷水；4—出罐处

2.3.4. 冷 却

罐头杀菌后要立即冷却，以减少对食品品质的影响。为防止冷却时罐内外压差的急剧变化所产生罐头突角、爆裂或瘪罐，应特别注意正确控制罐外的反压。冷却水一般要氯化处理，并保持残余有效氯1～3mg/kg，以免杀菌后罐内受到冷却水的二次污染。

2.4. 无菌包装罐藏

无菌包装是在罐头杀菌基础上发展起来的新技术。所不同的是罐头食品先将食品装入容器，密封后再杀菌冷却；而无菌包装是在食品和容器分别杀菌冷却后，在无菌条件下灌装和密封，其特点是：

① 通常采用超高温杀菌食品，杀菌时间一般仅几秒钟，并立即冷却，较好地保存食品的营养素、色香味及其质地，图3所示为热敏性较强的维生素B_1与加热致死曲线的比较[7]。

② 杀菌所需热能比罐头少25%～50%。

③ 因冷却后进行灌装，可用不耐热、不耐压容器，如

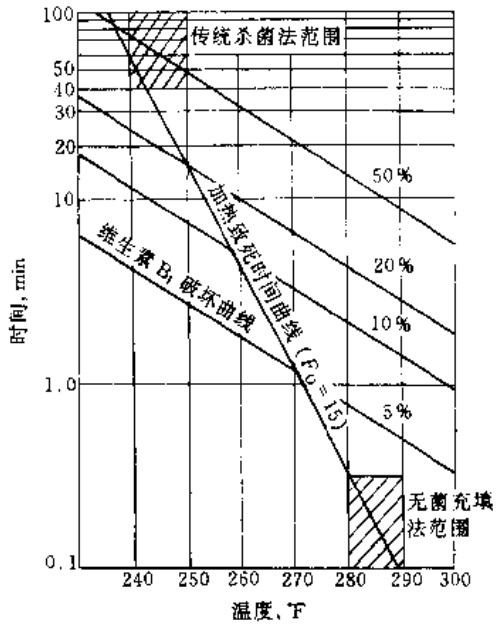


图 3　加热致死及维生素 B_1 的破坏曲线

$$x℉=\frac{5}{9}(x-32)℃$$

塑料瓶、袋、盒，成本较低，又便于开启；

④ 设备占地小，生产效率高。

当前主要用途有以下 3 方面。

① 零售小包装：金属罐、玻璃瓶、塑料罐、盒、杯、管、直立袋等容器，还有纸板、铝箔、塑料复合的四角包、砖型利乐包。所装内容物包括乳制品、软饮料、果汁、豆奶、布丁、豆腐等[8]。

② 无菌大罐保存半成品，用于贮存番茄酱、浓缩果汁等。大罐容量一般为 30～50t，最大达 400t。将果蔬旺季生产的半成品贮于无菌大罐，供全年加工产品用，还可将不同季节采收加工的果蔬半成品供调配混合制品。还有用无菌灌装技术的槽车运输半成品，以节约运费。

③ 箱中袋是食品无菌灌装于塑料薄膜与铝箔复合的大袋中，再将袋装入瓦楞纸箱，故称箱中袋。它既用于半成品保藏，也用于成品包装，包袋的容量为 200～1000L 等。

低粘度食品的杀菌冷却，用板式、管式热交换器或蒸汽直接喷射法进行，高粘度则用刮板式或管式热交换器。当前已有的用阻抗加热器或特殊回转保温器，可对直径大至 25mm 的颗粒食品进行固液不同热杀菌处理，以确保颗粒食品得到和液体部分同等的杀菌效果[9]。

包装容器的杀菌按其材质、灌装工艺和设备的不同而异。预成型的容器用饱和蒸汽、过热蒸汽或热空气杀菌，金属罐、桶或玻璃瓶以过氧化氢用于塑料和铝塑材质容器的杀菌，无菌大袋以 γ 射线辐照杀菌；在线成型的塑料杯、袋、四角包普遍用过氧化氢杀菌。

灌装、密封环境欲保证无菌性，要随整个杀菌包装系统在运行前一起以蒸汽杀菌，在运行过程中不断输入无菌空气，并保持其正压状态，防止外部空气进入造成二次污染。

2.5.　高压保藏

高压处理食品和热杀菌罐藏一样可抑制微生物的生长，达到保藏目的。其特点是经数百 MPa 高压处理，能瞬间传压至食品中心部位，处理时间短，耗能低，不使食品升温，基本保持原有风味及营养成分等。1990 年日本明治屋食品公司首创推出果酱产品以来，已进入深化开发的成熟时期[10]。

2.6.　中国罐藏食品发展状况

中国罐头生产起始于 1906 年由华侨投资的上海泰丰食品公司，到 1949 年产量仅 484t[11]。经过 40 多年 3 个阶段（抗美援朝军用需要、对前苏联和东欧出口、转向以西欧为主出口）的曲折发展，1994 年产量已达 2470kt，为 1949 年的 5100 多倍（见表 3），已成为中国食品工业的主要行业之一。1989 年有生产企业（车间）2300 多个，生产人员达 37 万多，其中生产出口罐头的企业 180 家。罐头产品品种约 700 多个，其中出口品种有 300 多个，销往 100 多个国家和地区，产量较大的品种有蘑菇、芦笋、马蹄、番茄制品、青刀豆、蚕豆、菠萝、桔子、苹果、洋梨、午餐肉、清蒸猪肉和原汁猪肉等 10 多种产品[12]。

表 3　中国罐头年产量

年　份	产　量，kt
1949 年	0.484
1954 年	23.8
1959 年	159.6
1964 年	100.8
1969 年	152.4
1974 年	322.0
1979 年	501.3
1984 年	1090.3
1989 年	2325.3
1994 年	2470.0

中国目前罐头产品仍以水果和蔬菜类为主。包装容器以金属罐、玻璃罐为主，约占 95%，软包装罐头仅占 5%[13]。年人均消费量不足 1.5kg，大大低于发达国家（美国 90kg，西欧 50kg，日本 23kg），因此尚有很好发展前景。

3.　食品干藏

利用自然条件或在人工控制条件下，将食品干燥到不易腐败变质的程度来保藏，称为食品干藏。食品干藏历史悠久，应用最广，干制后的食品不仅能在室温条件下长

期保藏，还有因体积缩小、重量减轻而节省包装，便于贮藏和携带，减少运输费用等优点。

3.1. 原 理

新鲜食品都含大量水分，极易被酶和微生物作用而发生理化方面的变化，甚至腐败变质。虽然干燥不能杀灭微生物，但随干燥过程的进行，微生物也将失去水分，并逐渐处于休眠状态，部分甚至死亡。一旦食品再受潮，并处在适宜的温度下，残存的微生物就萌发繁殖，酶的活性也将恢复，又会引起食品变质腐败。

新鲜食品所含的水分有3类，即游离水、物理结合水和化学结合水，其中只有游离水才被酶和微生物所利用。游离水的特性以水分活度 A_w 表示：

$$A_w=\frac{p}{p_0}$$

式中 p 为食品中水的蒸气压，p_0 为纯水在同一温度下的饱和蒸气压。任何食品都含有一定的水溶性物质，会降低食品中水的蒸气压，因此 p 总是低于 p_0，即 A_w 总是小于1。例如大部分新鲜鱼、肉、水果、蔬菜，其 A_w 为0.98～0.99。而各种微生物的生长均与水分活度有关，细菌、酵母、霉菌生长的 A_w 分别在0.91～0.99、0.88～0.91、0.80～0.88，绝大多数微生物在 A_w 0.75以下都不能生长。所以，将食品干燥到 A_w 小于0.75，即可长期保藏。

3.2. 干燥过程的特性

食品的干燥过程中水分变化可用图4的3条典型曲线说明[14]。曲线1代表干燥曲线，即食品中绝对水分的变化曲线；曲线2表示干燥速率的变化；曲线3说明食品温度的变化。从图4可看出，干燥过程大致有4个阶段，即干燥开始、恒率干燥、降率干燥和干燥终结阶段。正确控制干燥曲线对食品干藏十分重要。

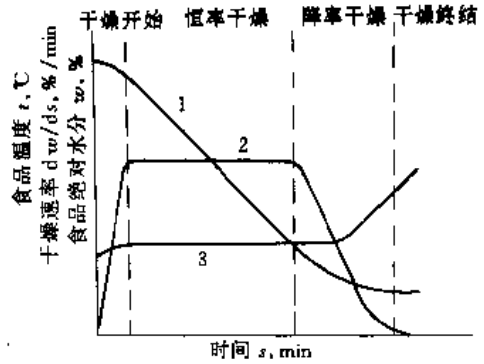


图4 食品干制过程曲线

1—干燥曲线；2—干燥速率曲线；3—食品温度曲线

3.3. 干燥方法

常用的方法有晾晒、对流、传导、微波干燥等。

3.3.1. 晾 晒

晾晒是利用太阳能和露天的干燥空气对食品进行干燥。此法用途最广，适用于粮食、油料作物等干燥，但干燥时间长，且受天气制约，易受尘土、昆虫的污染。

3.3.2. 对流干燥

对流干燥是以热空气和食品直接接触，既用来加热食品，又将水分带走，是最常见的干燥方法。用于固态食品的设备有箱式、隧道式、输送带式、流化床式等。流体食品则用喷雾干燥，有时还结合用流化床干燥，使粉末形成较大的颗粒，以提高速溶性和速调性，并节省能源。

对流干燥设备较简单、投资低而能力高，亦可连续化和自动控制。但在空气中暴露温度又高的条件下，易引起油脂和维生素的氧化，影响食品的质量。

3.3.3. 传导干燥

以蒸汽、热水或电为热源，通过金属面间接加热食品，在常压或减压下进行干燥，称为传导干燥。常用的设备有滚筒干燥机、真空干燥机、升华干燥机等。

滚筒干燥多用于乳粉干燥，亦用于谷物食品、水果泥、蜂蜜、番茄酱等粘度较高的浆状食品。优点是设备简单、干燥时间短。缺点是温度高、产量低。

真空干燥是在真空条件下将物料密闭于设备中进行干燥，以降低其蒸发温度。设备有箱式和输送带式等。由于操作费用较高，一般用于价值高的食品干燥。

升华干燥是在高真空条件下使食品呈冻结状，其水分不经液相，直接由冰晶升华为蒸气，故称升华干燥，又称冷冻干燥。其特点是较好地保持食品原有形态、色香味及营养素，加水能迅速复原。缺点是设备投资和运转费高，较适用于价贵的食品，如对虾、咖啡等。新开发的设备，以干燥剂吸附法替代冷凝法捕捉蒸发水分，可降低约50%的运转费用[16]。

3.3.4. 微波干燥

食品在微波915MHz或2405MHz电磁场内，使其分子相互摩擦产生热能，将水分蒸发，称为微波干燥。特点是不依靠热的传导，食品各部位同时发热，干燥时间短。以通心面干燥为例，干燥时间由对流干燥的8h减为1.5h，可使干燥隧道由36m减为8m，节省能源20%～30%。但投资高，仅适用于原始水分低的食品。

3.4. 干制食品的包装

干制后的食品有较强的吸湿性，一遇湿汽，制品水分渐增，当达到一定程度，即开始变质。为保质耐藏，需妥善包装。其包装材料应是：

① 不透水汽、氧、光。

② 有一定的强度。
③ 不与内容物起化学作用。
延长贮藏期的方法有：
① 容器内放干燥剂。
② 真空包装。
③ 高脂肪食品适于充气包装。
均以低温、干燥环境贮藏为宜。

3.5. 发展趋势

干藏技术的趋向是：
① 采用新工艺以保持食品原有质量。
② 回收余热，降低能耗。
③ 增加品种，以方便日常饮食。
④ 太阳能的利用。
⑤ 升华干燥向节能和缩小食品体积方向发展。
⑥ 喷雾干燥应用于果蔬制品。
⑦ 开发渗透干燥法。

4. 食品冷藏

食品经预冷后在略高于冰点的温度下贮藏，称为冷藏。食品冷藏虽能延缓食品变质速度，但保藏期较短，果蔬等植物性食品可保藏数月，而肉类、水产品等动物性食品仅能保藏数日。

4.1. 原　理

食品冷藏的原理是降低食品的温度以抑制微生物和酶的活性，延缓食品变质。果蔬在采收后仍保持生命活动，并有一定免疫力，在其进行呼吸作用时吸收氧气，消耗本身的糖等营养素，排出二氧化碳，并产生呼吸热。在一定温度范围内，呼吸热和贮藏温度成正比，温度每下降10℃，呼吸热减少50%～60%。温度不能降至冰点以下，否则一经冻结，果蔬就失去生命。呼吸热量低的果蔬较耐贮藏。

采用人工气调法降低冷库大气中氧的浓度，提高其中二氧化碳的比例，可以抑制果蔬的呼吸作用，提高其贮藏效果。二氧化碳含量高的气体能抑制果胶酶的活性，有利于保持水果硬度。不同果蔬对低浓度氧和高浓度二氧化碳容许极限差异较大，所以对每一品种都必须找出适当的气体比例，并严格监控，当超过临界浓度时果蔬就会受到伤害。外加消除乙烯装置或采用负压(10kPa)冷藏，更利于延缓果实的成熟[15]。

动物性食品不同于植物性食品，在冷藏中大多没有生命活动，缺少抗御外来微生物的能力，加上自身的酶活动而促使其分解腐败。所以，鱼、肉等食品只供短期周转，不能长期贮藏。只有带壳蛋（仍有生命），可在－1.5～0.5℃、85%～88%湿度下贮藏数月。

4.2. 冷藏工艺

冷藏前先使食品迅速冷却到预定温度，及时抑制其生化反应和微生物生长，称为预冷或冷却。常用的方法有空气冷却法、水冷却法、冰冷却法、间接冷却法和真空冷却法。

经冷却后即进入冷藏，其重要条件和因素是冷藏温度、空气的相对湿度和流速。冷藏温度随食品种类而不同，一般以接近冰点为佳，但热带、亚热带果蔬的最低冷藏温度稍高，如表4所示[17]。空气相对湿度过高，可能引起食品表面发粘长霉；过低时，促进食品水分蒸发加快，造成其表面干缩和失重，称为干耗，是冷藏中的主要问题，严重时，品质变劣，失去商品价值。解决的途径是通过水汽喷雾增加库内湿度；适当降低空气流速；或将食品装入箱或袋中，或在果品表面涂蜡等。空气流速控制适当，以保持库内温度均匀为度。

表4　食品冷藏的温度和湿度要求

食品名称	贮藏温度，℃	相对湿度，%	平均冰点，℃
苹果	－2～－1	85～90	－2
梨	－1～1	82～92	－2.5
桃	－1～1	85～90	－1
李	－1～0	85～90	－2
杏	－1～0	85～90	－2
香蕉	13～15	85～90	
葡萄	－1～0	80～85	－2
橙	0～1	85～90	
柠檬	12～14	85～90	－2
菠萝	10～15	85～90	－1
球茎甘蓝	0	90～95	－1
胡萝卜	0	90～95	－1
花椰菜	0	90～95	－1
芹菜	－1～0	90～95	－1
四季豆	7	85～90	－1
圆葱头	0	70～75	－1
青辣椒	7	85～90	－1
大蒜	0	70～75	－3
番茄（青）	12～21	80～85	－1
猪肉	0～1.1	85～90	－2.2～－1.7
家禽	－2.2	85～90	－2.8
牛肉	－1.1～0	85～90	－2.2～－1.7
羊肉	－2.2～1.1	85～90	－1.7
鲜鱼	0.5～4.4	90～95	－1.0～－2.2
带壳蛋	－1.7～－0.5	85～90	－0.5
消毒牛乳	1.7～4.4	65～75	－0.5

美国、日本新近发展的冰温保藏法，是将食品温度保持在0℃以下，但在其冰点以上。它的保藏期比通常冷藏多2倍以上。当前的难点是不能精确控制所需的温度。

5. 食品冻藏

应用制冷技术使食品快速冻结并保持在冻结状态下贮藏，称为冻藏。冻藏有较长的保藏期，能有效地抑制酶和微生物的活动，并较好地保存食品原有色香味、营养素和组织状态，广泛用于肉类、水产及果蔬的保藏。

1550年以前，已发现在天然冰中添加化学品能降低冰点。1863年美国以冰和食盐为冷冻介质生产冻鱼。1864年氨压缩机获得法国专利，1880年澳大利亚首先用氨压缩机制冷生产冻肉。1905年和1929年，美国大规模生产冻水果和冻蔬菜。1945～1950年，多种速冻方便食品大量生产。20世纪60年代初，流化床速冻和单体速冻食品出现。1962年，液氮冻结首次用于工业生产。

5.1. 食品冻结过程

食品冻结过程是将食品迅速降温至冻结点以下预期的冻藏温度，使其水分全部或大部分形成冰晶体。随着食品中冰晶的增多，食品中水溶液的溶质浓度也增浓，促使其冰点不断下降。水分由液相转变为固相的变化可用冻结曲线表示。冰晶大小和胶体浓度是影响食品质量的重要因素。

5.1.1. 冻结规律

食品在其冻结过程中，冻结水分随温度而变化。图5为牛肉薄片冻结曲线，曲线右侧斜线表示冻结水分百分率[18]。冻结初期，温度降至冰点时，食品中水分并不立即冻结，温度继续下降后才出现晶核，并向固相转变，所释放出冰的熔化潜热使食品温度回升到冰点。这现象称为过冷，回升前的温度称为过冷温度。随后，食品由外向内形成冰晶，并不断释放潜热，温度保持恒定。当水溶液中溶质浓度增浓，即出现新的冰点，温度下降使水分继续冻结，此时溶液进一步浓缩，造成冰点再次降低。如此不断交替重复，直至水分基本或全部冻结为止。

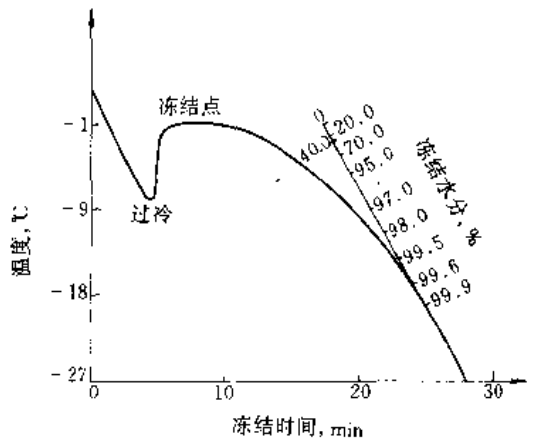


图5 牛肉薄片的冻结曲线

5.1.2. 影响冻结的因素

冰晶的大小取决于结晶的快慢，温度愈低，冻结愈快，形成冰晶愈多，冰晶就愈小。反之，冰晶就愈大。高质量的冻结食品，速冻工艺是其关键。快速冻结的冰晶微小且均一，因此解冻后其胶体物质能重新吸水恢复原状。缓慢冻结则形成大冰晶，并刺破细胞膜，解冻时汁液流出，组织软烂，失去原有性状。同时慢冻还发生胶体的浓缩，当胶体中电解质浓缩到一定限度时，即产生不可逆化学反应，以致解冻后出现蛋白质凝固现象，不能恢复胶体原有性状。另外，在随后的冻藏过程中，温度波动也不能过大。同样，在较高温度时小冰晶融化，温度再降低时即形成大冰晶，从而影响食品质量。

5.2. 冻结方法

冻结方法按冻结的快慢分为速冻和慢冻；按冷冻介质和食品接触的方式分为直接接触法和间接接触法。直接接触法应用较广，它还包括静置法、强制通风法、喷淋法等。

5.2.1. 静置法

静置法是将食品静置在冷库中，借空气自然对流使食品缓慢冻结。冻结温度为－15～－29℃，时间3～72h。有时也以风扇加速冷空气循环。因设备简单，适应产品多，现仍用于肉禽水产等的冻结。

5.2.2. 强制通风法

强制通风法是以10～15m/s高速的－29～－46℃的冷空气吹向食品，使其迅速冻结。所用冻结机有隧道式、螺旋运输带式、流化床冻结机。隧道式结构简单，适于多种食品；螺旋运输带式(见图6)结构较复杂，也适用多种食品，并可在冻结前用纸盒或塑料袋作小包装[19]；

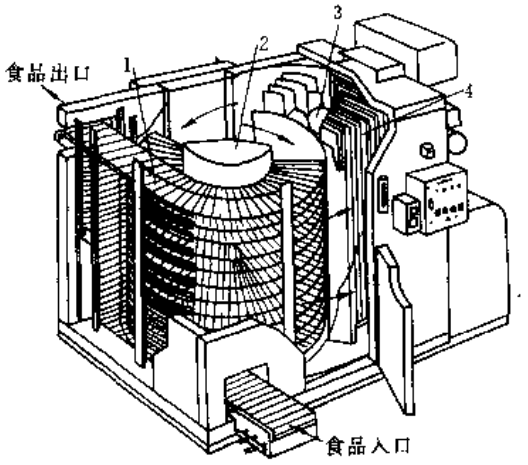


图6 螺旋运输带式冻结机结构

1－螺旋回转式外面周围壁；2—中心转桶；3—扇；4—冷却机

流化床冻结机限用于颗粒状食品，结构简单，冻结的颗粒食品保持分开状态，可直接小包装，也可散装入库，随时分装。

5.2.3. 喷淋法

将低温液体介质喷淋在食品表面，以直接接触进行热交换，称为喷淋法。常用的介质是食盐水，温度低至−21℃。因盐水有咸味，适用于带包装的食品或海鱼、海虾。液氮也可于喷淋，它是超低温制冷剂，沸点−195.78℃，喷淋于食品后使其快速冻结，速度比一般的高20～30倍。成品的冻结水呈无定形，无明显的冰晶，食品质量好。但消耗液氮(0.5～1.2kg/kg食品)不能回收，费用昂贵。喷淋液体二氧化碳也用于超低温冻结，同量的液体二氧化碳的吸热量为液氮的2倍，因而较为经济。

5.2.4. 间接接触法

用制冷剂或低温介质通过金属板冷却食品，称为间接接触法。常用于人造冰生产。所用冻结机有多种形式。多板式冻结柜使用最早，适用于小包装食品，平行的托板间距可以调节。冻结时，紧压食品加速其冻结。

5.3. 包装和贮藏

冻藏食品包装材料要求：

① 不透氧和水汽。

② 能阻止外界微生物和气味侵入。

③ 不透光。

④ 传热快。

⑤ 能承受低温。

包装容器有木箱、木桶(用于半成品)、纸盒、塑料袋(小包装零售用)、金属罐、铝塑复合袋等。

食品冻藏期长短取决于贮藏温度，温度越低，贮藏期越长(见表5[20])。但也与食品种类及原料的预处理有关。通常在−18℃下贮藏。

表5　几种食品在不同温度下的贮藏期，月

食品种类	贮藏温度，℃			
	−7	−12	−18	−23
肉、禽、水产品				
猪肉	<1.5	4	8～10	12～15
牛肉	<2	6～8	16～18	18～24
羊肉		5.7	14～16	16～18
家禽		4	8～10	12～15
高脂鱼	0.8	4	6～8	10～12
低脂鱼	1.5	6	10～12	14～16
鲜虾		6	12	16～18
蔬菜				
四季豆、青豌豆		4～6	8～12	16～18
甘蓝	0.5～1	6～8	14～16	24以上
水果(浸于添加VC的糖水中)		3～4	8～10	12～24
橙汁		10	27	

5.4. 发展趋势

速冻食品是20世纪80年代后发展最快的工业食品之一，平均年增长速度约10%。发展趋势有：

① 采用喷淋液氮等超低温制冷剂，以加速冻结，提高质量。

② 速冻方便食品、快餐、电视餐很受欢迎。

③ 中国式的包子、饺子、春卷、汤圆、馅饼和各种菜肴、速冻半成品如面团、日本式调理食品等也正在发展中。

6. 食品辐照保藏

利用γ射线、X射线，电子射线的辐射能量对食品进行辐照以达到保藏食品的目的，称为辐照保藏。新鲜的肉禽、水产品、粮谷、果蔬及其制品等经辐照处理后，可达到抑制蔬菜发芽、延缓果实后熟、杀虫和杀菌等目的，并较好地保持食品原有质地和营养素。其特点有：

① 不产生热处理带来的种种不良影响，较好地保持食品的原有新鲜状，故又称冷杀菌。

② 无化学物质的残留物。

③ 节能。

④ 不需特殊包装材料，可大包装辐照。

自20世纪50年代中期美国军队开始研究辐照完全杀菌技术以来，荷兰、前苏联、英国、法国等国家也先后开展了食品辐照的研究，并取得了一些成果。20世纪60年代，国际上认为辐照作用如同食品添加剂而加以限制，因而进展减慢。1976年，联合国粮农组织、国际原子能机构和世界卫生组织关于辐照食品安全卫生性的联合专家委员会(Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee)宣布，食品的辐照过程是一种类似加热或致冷的物理过程。此后各国又持积极态度并展研究。1980年以后，随着对辐照食品安全性认识的澄清，更多的国家批准辐照食品的应用。到1990年，已有36个国家和机构核准允许49种食品使用辐照，其中20多个国家已投入商业化生产[21]。中国卫生部组织29个单位，对大米、马铃薯、蘑菇、香肠等几十种食品进行辐照研究，结果已于1986年通过技术鉴定，并制订了《辐照食品卫生管理暂行规定》，已建立大型辐照食品生产基地[22]。目前国际上辐照主要用于食品的抑制发芽、杀虫、保鲜和杀菌，涉及的食品有马铃薯、洋

葱、大蒜、面粉、谷类、果干、芒果、草莓、苹果、蘑菇、芦笋、鱼片、虾、鸡、罐装食品等。

6.1. 原 理

利用钴60辐照源或电子加速器分别产生的γ射线或电子流辐照食品时，可产生4种效应：

① 生物学效应，使附着在食品中的昆虫、幼虫、卵、致病菌、食品腐败微生物失去繁殖能力或致死。

② 生理学效应，使食品的生化过程延缓或抑制，达到延缓其成熟的目的。

③ 物理学效应，使食品本身的渗透性改变，缩短蔬菜干燥或烹调时间。

④ 化学效应，使食品中各组分发生离解，特别是水被离解后还产生间接效应而产生氧化还原反应[23]。

6.2. 辐照应用与剂量

食品在辐照过程中，以其吸收辐照能量来衡量辐照剂量。现用吸收剂量的国际单位是戈瑞或戈(Gy)，1Gy=1J/kg=100rad。不同保藏目的的食品所需剂量有较大差异。

剂量分为以下3种类型。

(1) 低剂量 一般在1kGy以内。经辐照处理的食品能降低其腐败菌的数量，并延长食品的后熟期及保藏期。常用于谷物、马铃薯的抑制发芽和防虫。

(2) 中剂量 在1～10kGy。杀灭某些腐败菌和病原菌，使食品中检验不出特定的无芽孢致病菌(如沙门氏菌等)，延长其货架寿命，并改善食品的特性。用于草莓等浆果类保鲜，水产品、畜产品等的卫生化，还能促进脱水蔬菜的复水性和酒类的成熟，以及提高咖啡豆的抽提性。

(3) 高剂量 为10～50kGy。这样的剂量可使食品中的微生物减至零或有限个数，在防止其再污染的情况下，食品可在常规条件中较长时期贮藏。

6.3. 辐照食品的安全卫生性

1980年10月27日至11月3日，在日内瓦召开了探讨辐照食品安全卫生性问题的国际会议，并从辐射化学、营养学、微生物学、毒理学方面确认：

① 以电子射线(能量10MeV以内)或γ射线和X射线(能量5MeV以内)处理食品，不产生感生放射性。

② 低剂量(1kGy以内)用于食品辐照，其营养损失是微不足道的；中剂量(1～10kGy)可能损失一些维生素；在高剂量范围内(10～50kGy)采用有效工艺，也可以部分保护营养成分。

③ 各种辐照剂量能破坏致病菌或食品腐败微生物，不增加细菌、酵母、病毒的致病性。

④ 对大量食品所进行的毒理学研究结果没有提供辐照不利效应的证据，剂量在10kGy以内的辐照食品今后不再需要进行毒理学试验[23]。

6.4. 发展方向

其发展方向主要有以下几个方面：

① 确立工业规模食品辐照的技术经济可行性。

② 研究多种食品辐照加工的稳定性。

③ 进一步研究高剂量辐照食品的安全卫生性评价。

④ 系统收集和检查关于人类使用辐照处理饮食效应。

⑤ 进一步研究辐照和其他处理方法相结合对食品营养价值的影响。

7. 食品烟熏保藏

利用木材不完全燃烧时产生的熏烟及加热、干燥等作用，使食品具有特殊风味和色泽，并达到保藏食品的目的，称为烟熏保藏。通常用于鱼类、贝类、肉类及肉制品、禽类及某些豆制品等。

烟熏是最古老的食品加工和保藏法，起源于史前时期。中国古代记述中的“炮”、“燔”、“炙”，既是烧烤，也包含着同时发生的熏炙。在古代的欧洲，人们将鱼、肉悬挂于炉灶的烟囱上以便干燥，遂产生烟熏制品。随后，腌制与烟熏结合应用。产业化的烟熏食品始于12世纪。

7.1. 原理及作用

烟熏保藏主要依赖于烟熏处理后具有杀菌、抗菌和抗氧化能力。熏烟是水蒸气、气体、液体(树脂)和微粒固体的混合物，内含200多种化合物，如甲醛0.0025%～0.0040%、高级醛类0.0140%～0.0180%、蚁酸0.0095%～0.0125%、醋酸等0.0460%～0.500%、酚0.0020%～0.0030%、酮0.0190%～0.0200%、树脂0.1000%以上，还有一氧化碳、二氧化碳等，其组分依熏材与发烟温度而变化[24]。其中，甲醛、酚类、酸类具有抗菌作用。在加热和上述物质作用下，食品表层蛋白质变性，形成外膜和树脂膜，两者均能防止微生物生长。同时，在烟熏时部分脱水和干燥，使水分减少40%～50%，也将影响微生物生长，有利于食品保藏。

7.2. 烟熏方法

原料经预处理后腌制，再经除盐、清洗、晾干后，入烟熏室烟熏，即得成品。熏材以含树脂少的硬木为好，发烟量大，黑烟少，主要有桦、椴、柞、橡、山毛榉、山胡桃、栗树等及其他果木。熏材的形态以薪材为多，也用锯屑、刨花等。

原始的烟熏室较简单，现已较为完善。基本有自然空气循环式、强制通风式和连续式3种类型。图7所示为国际普遍采用的常规空调式烟熏室，它可控制温度、湿度、熏烟浓度，调节风量[25]。

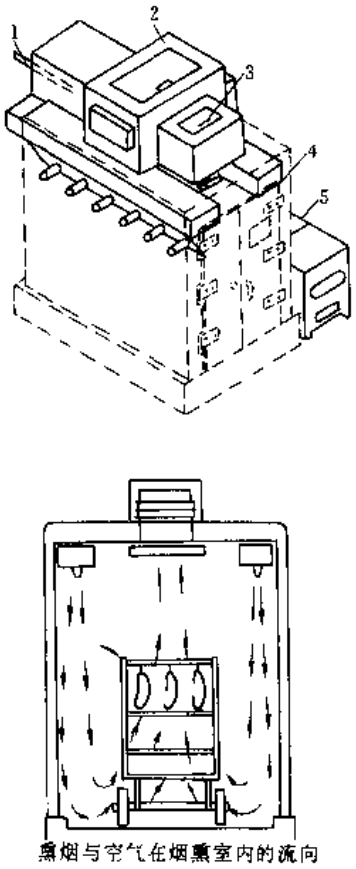


图 7　空调式烟熏室

1—水分注入器；2—风机系统；3—湿度计插入孔；4—烟熏室壁；5—熏烟发生器

烟熏的方法有如下几种。

(1) 冷熏法　原料经长时间腌渍，含盐量稍高，在低温(15～30℃)下长时间(1～3 周)烟熏。产品含水量约 40%，可贮藏 1 月以上，其风味不如温熏法。

(2) 温熏法　以调味型为特点。原料以适量食盐的调味液短时腌渍，在 50～80℃下烟熏 2～12h。广泛用于肉制品。烟熏后要拌以水煮，成品含水量 45%～60%，贮藏性较差，其风味优于冷熏法。

(3) 热熏法　德国广为采用。烟熏温度为 120～140℃，时间短至 2～4h。成品含水量高，贮藏性差，通常以即食为主。

(4) 电熏法　在烟熏室装有导线，当施以 10～20kV 高压后，产生电晕放电，使来自烟熏室下部的熏烟带以离子，移向呈正负电极的原料，然后迅速地附着并向深层渗透。烟熏时间较温熏法短 50%。成品贮藏性好。

(5) 液熏法　用液烟或熏液替代烟熏。其优点是不需熏烟发生器，熏液组分较稳定，特别是其制造过程中已除去致癌物质(苯并芘、苯并蒽)，有效地避免了致癌危险。液烟通常是硬木烟的水提取物，也有油提取物。一种新型熏液是以糊精为主剂，称糊精熏液。液熏法可直接添加熏液，或浸渍于熏液稀释液中，还可将熏液加热，重新产生熏烟。液熏法可简化操作，更适于连续化生产，还可避免熏烟污染环境。所得制品风味自然。

7.3.　发展趋势

烟熏使食品具有独特风味与色泽，烟熏法已成为一种特有加工技术，并仍将有所发展，但将倾向于轻淡的烟熏风味。熏液的改进与应用仍将有良好的发展前景。

8.　食品化学保藏

在食品贮运、生产中添加化学物质，以延缓或阻止其化学变化和微生物繁殖，达到延长保藏期的目的，称为化学保藏。其特点是简便、经济，通常适于发展中国家和地区。缺点是食品中残留部分化学保藏剂，因此需严格控制用途和用量。

8.1.　化学保藏剂的种类及其功能

化学保藏剂主要有防腐剂、抗氧化剂及其增效剂两类。FAO/WHO 食品添加剂和污染物法规委员会(CCFAC)根据安全评价资料评为 A 类(即已制定每人每日容许摄入量 ADI 值和暂定 ADI 值者)的防腐剂有苯甲酸钠、山梨酸钾和丙酸钙等，抗氧化剂及其增效剂有丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)和柠檬酸等。

8.1.1.　食品防腐剂

食品防腐剂按其化学组成可分为有机和无机两大类。

(1) 有机类　包括苯甲酸、山梨酸、丙酸等及其盐类，醋酸、乳酸、对羟基苯甲酸的酯类等。它们均是通过未离解的分子起抗菌作用，在酸性条件下对霉菌、酵母和细菌都有抑菌能力，常用于果汁、饮料、果冻、酱油等食品。其 pH 值是重要影响因素，pH 值升高后，酸的未离解状态就下降而失效。丙酸及其盐类对抑制面包产生丝状粘质的细菌特别有效，广泛用于面包、糕点的防霉。新开发的富马酸二甲酯对面包防霉更优于丙酸钙。对羟基苯甲酸的酯类适于更宽的 pH 值范围，均有抗菌作用，并随烷基链的增长而增高，用于饮料、水果制品、焙烤食品及各类调味料的保藏。

(2) 无机类　包括二氧化硫、亚硝酸盐、亚硫酸盐、过氧化氢等。二氧化硫对霉菌、细菌有较强的抑制作用，常用于果酒酿造，干制果蔬；它还有还原作用，可减少食品中的氧含量，以抑制氧化酶和微生物活动，阻止其腐败、变色和维生素 C 的损耗。但二氧化硫在某种程度上会引起气喘，故被限量或限制使用。亚硝酸盐能抑制肉毒梭状芽孢杆菌生长产毒，常用于肉制品的保藏，还有极好的发色作用。亚硫酸盐可抑制某些微生物所需的酶，能有

效防止果蔬的酶性和非酶性褐变，也可起漂白作用。过氧化氢曾在生产干酪和乳清制品中用作乳的特定抗菌剂，后又获广泛应用，它与热处理相结合可大大提高杀菌效果，普遍用于无菌包装设备和容器的杀菌[26]。

随着食品添加剂再度转向天然物的开发利用，食品防腐剂也从微生物和天然香辛料中获得具杀菌或抑菌性能的物质。乳酸链球菌素(nisin)是由乳链球菌产生的多肽化合物，能有效抑制革兰氏阳性菌包括肉毒梭状芽孢杆菌的生长，至1990年已有50多个国家批准使用于干酪、牛乳及其制品、蔬菜及汤类罐头、面包及蛋黄酱等食品[27,28]。此外，还有由纳塔耳链霉菌产生的抗真菌剂纳塔耳链霉素(natamycin)；由放线菌白链霉菌培养液中分离到的抽提物，称聚溶(细胞)素(poly-lysin)，对革兰氏阳性和阴性菌、酵母、乳酸菌均有抑制作用[29]。

8.1.2. 食品抗氧化剂

能阻止或延缓食品氧化变质，提高食品稳定性，延长贮藏期的化学添加剂，称为食品抗氧化剂。按其来源分为天然和合成两类。按其溶解性可分为：①油溶性抗氧化剂，常用的有BHA、BHT和没食子酸丙酯(PG)等合成的抗氧化剂，天然的抗氧化剂有混合生育酚浓缩物和愈创树脂等；②水溶性抗氧化剂，有抗坏血酸、异抗坏血酸等的钠盐(合成类)，天然的有从米糠、麸皮中提取的植酸即肌醇六磷酸、从茶叶中提取的茶多酚。

抗氧化剂通常用于油脂和含油食品，而且必须在油脂氧化之前添加，它不能改变已经氧化的过程。添加某些酸性物质如柠檬酸或磷酸等，可显著提高酚型抗氧化作用，这些酸性物质称为增效剂。

茶多酚除有良好的抗氧化功能外，还有抗菌和消除"自由基"的作用。是价格较高影响其应用。

8.2. 应用原则及法规

食品化学保藏剂最终将随食品而进入人体。20世纪50～60年代，陆续发现许多合成色素有致癌作用而被相继禁用的同时，对某些合成防腐剂和抗氧化剂等的安全性也提出争议。如过氧化氢曾在一些国家禁用，随后通过一系列试验研究后才被批准使用。因此，化学保藏剂必须要经过适当的毒性试验和卫生评价，特别是新的化学保藏剂的生产和使用，应严格按法规程序经批准后方能使用。

中国现行的与食品化学保藏有关的法规、标准、管理办法有：《中华人民共和国食品卫生法》、《食品新资源卫生管理办法》、《食品添加剂卫生管理办法》、《食品添加剂使用卫生标准》(GB 2760—86及1988年、1989年、1990年增补品种)、《食品安全性毒理学评价程序(试行)》、《食品添加剂生产管理办法》等。

8.3. 发展趋势

天然的食品化学保藏剂仍是主要发展方向，如采用组织培养、现代生物技术研究等，并将努力克服其成本高、品质不稳定的缺点。合成安全性高的物质以及某些不被人体吸收的聚合物等，也是发展方向之一。

9. 食品腌渍保藏

以食盐或食糖渗入食品组织，提高其渗透性，降低水分活度，抑制某些微生物的生长，达到保藏食品的目的，称为腌渍保藏。腌渍的传统概念是：加盐的叫腌制(如腌菜、腌肉)；使发酵产酸的叫酸渍(如酸渍菜)；加食糖的叫糖渍；糖渍后又进行干燥，除去部分水的叫蜜饯(如蜜饯水果)。

酱腌菜在中国商周时期已有记载。明清两代，腌制工艺趋于完善，品种很多，所谓咸、酸、甜、辣，应有尽有。其他国家的腌制历史也较悠久，如罗马帝国时期已有腌制咸菜的历史。中国水果糖渍，以前多用蜂蜜，蔗糖生产发展后，则常用蔗糖制糖渍品。

9.1. 腌渍原理与作用

食品的腌渍过程，是借食品内外溶液浓度差而产生渗透，并逐渐使之趋向平衡，同时食品外面和其细胞内溶液的浓度通过溶质扩散达到均衡化。因此，腌渍过程是扩散和渗透相结合的过程。

9.1.1. 渗透作用

鱼、肉、果蔬等任何食品的细胞都有半渗透性的细胞膜，当经受食盐腌制时，细胞膜内液体的浓度低于膜外食盐水的浓度，膜内的水就不断向外渗出，食品的体积缩小且组织变软，食品的水分活度降低，从而提高其保藏性。微生物细胞内的水也同样通过其细胞膜向外渗透，从而抑制其活性，甚至使活性丧失。食糖腌渍也主要是通过糖液的高渗透压使食品脱水而降低其水分活度，并抑制微生物生长，达到保藏目的。

9.1.2. 扩散作用

扩散是因分子或原子的热力运动而产生的物质迁移现象，主要由温度和浓度差引起。分子移迁时，从浓度较高的区域向浓度较低部分扩散，逐渐进入食品的组织内部，最终使食品成为腌制品。

9.1.3. 发色作用

鲜肉中的红色素，即高铁肌红蛋白，一经加热就成深褐色，添加硝酸盐或抗坏血酸却能使腌肉加热后呈鲜红色。硝酸盐对肉毒梭状芽孢杆菌有抑制作用，但经还原等反应会产生强致癌物亚硝胺，因此被限制用量，或以抗坏

血酸等取代其发色作用，赋予腌肉制品以独特的风味。

9.1.4. 发酵作用

很多蔬菜如黄瓜、蒜头、结球甘蓝等，可通过发酵制成酸菜。还可通过瓶装或袋装后杀菌，延长其保藏期。发酵过程主要是控制盐水浓度、温度、pH 值等因素，促使肠膜明串珠菌、植物乳杆菌和短乳杆菌等乳酸菌生长繁殖良好，以获得优良成品。

在腌制剂渗透扩散过程中，同时还存在化学和生物化学变化的成熟过程，主要是由微生物和肉、鱼肌肉的自身酶活动所引起，这种后熟过程相当缓慢，它不仅是蛋白质和脂肪分解并形成特有风味的过程，也是腌制剂均匀扩散过程，实质是后发酵过程。如中国的金华火腿，需经一段时间贮藏，才出现深红色泽和浓郁的芳香味。

9.2. 腌渍方法

因原料的种类和消费要求不同，采用不同的腌渍方法。腌渍方法有以下几类。

9.2.1. 干法腌渍

干法腌渍是用干的食盐或混合盐直接进行腌制。干腌以后，新鲜原料中游离水渗出，形成溶液，但其浓度分布不均，常需定期上下依次翻装，并同时加盐复腌。用盐量依品种、季节而不同，腌肉用 14%～20%；午餐肉、肠制品用量较低，约 6%；蔬菜类用量 7%～15%，也有时低至 2%～3.5%。干法腌渍操作简便，制品较干，易于保藏，营养成分流失少，但各部位含盐不易均匀。

9.2.2. 湿法腌渍

湿法腌渍是预先配制好食盐溶液，将原料浸于盐液中，经渗透与扩散，使制品水分减少而盐分增加，达到腌渍目的。腌肉用盐液浓度 15.3～17.7°Bé(波美度)；果蔬用盐液浓度 5%～15%，有时低至 2%～3%。湿法可使制品含盐较均匀，但需要较大的容器，并使营养物质溶于水而流失。其制品色泽、风味较干法差，还因含水量高而不易保藏。

为加速肉的腌制，采用注射腌渍法。注射腌渍法是将食盐溶液通过注射针头压送入肉的动脉或肌肉中，然后放入滚揉机，反复滚动，使盐水均匀分布，嫩化肉质，提高其持水性，从而改善制品质量，并提高制品收率。采用硝酸盐、磷酸盐、异抗坏血酸、糖或玉米糖浆、大豆分离蛋白等混合盐水注射腌制，再配以滚揉工艺，更有利于产品质量和收率。

9.2.3. 混合腌渍

混合腌渍是先以干法腌制，2～3 天后再以湿法腌制；也可以注射腌制后结合干腌。常用于鱼制品，特别适于多脂鱼，也用于肉类。特点是色泽好、营养素流失少，咸度适中，表面保持湿润。

9.2.4. 糖　渍

糖渍主要用于保藏果蔬。其制品因原料及处理方法而不同，有带糖浆、有带糖结晶、有呈干燥状、有包糖衣者，但均能保持果蔬原有的形态、色泽和风味。糖渍方法因品种和地区而不同，有的需先经盐渍，使果实部分脱水和组织硬化，然后漂水脱盐，再调 pH 值，使果实复原后，再糖煮或糖渍。

糖煮方法主要有 4 种。

(1) 一次煮制法　原料加糖液加热熬煮，待果蔬内外的糖度平衡为止，即糖浆浓度达 65%～70%，其成品香味、色泽较差。

(2) 分次煮制法　一般先用 30%～40%糖液浸煮水果，加热至沸，保持 20～30min，停止加热，浸泡 12～24h，然后提高糖液浓度，再煮 20～30min，停止加热，再浸泡 12～24h。如此重复几次，至糖度达到要求为止。

(3) 冷浸热煮法　水果先经热水烫透，后经 30%糖液冷浸 24h，再提高糖液浓度冷浸 24h。如此重复，直至糖液浓度达 60%～65%，最后加热煮沸。适用于多汁水果糖渍。可减轻果实脱水过快、组织收缩过度或成品干瘪程度。

(4) 真空煮制法　在 0.08MPa 真空度下加热煮制。其特点是糖渍温度低、时间短，因此成品色泽和风味优于其他糖渍法。但需注意水果中酶活性未被完全破坏而导致褐变，影响质量。

9.3. 发展趋势

腌渍制品将趋于低盐低糖；减少水的渗出量以提高收率；严格控制腌肉制品的硝酸盐用量，并寻找其替代品。

参考文献

[1] 布林顿·麦·米勒、沃伦·利茨基编，居乃琥等译，《工业微生物学》，365～370 页，轻工业出版社，北京，1986 年。

[2] 《罐头工业手册》编写组编，《罐头工业手册》，第 5 分册，轻工业出版社，北京，1980 年。

[3] 天津轻工业学院、无锡轻工业学院合编，《食品工艺学》，上册，385 页，轻工业出版社，北京，1984 年。

[4] 同[3]，534 页。

[5] Jowitt, B., *Chem. Eng.*, (326), 779～782(1977).

[6] Casimir, D. J., *CSIRO Food Research Quarterly*, **35**(2), 34～39(1975).

[7] 吴碧嫦，食品工业(台)，**25**(7)，28～41(1993)。

[8] 杨炳辉，食品工业(台)，**27**(8)，8～14(1995)。

[9] 吴秋山，食品工业(台)，**23**(11)，37～46(1991)。

[10] 林欣榜，食品工业(台)，**25**(1)，54～60(1993)。

[11] 《中国食品工业年鉴》编委会编,《中国食品工业年鉴·1984》,222页,轻工业出版社,北京,1985年。
[12] 陈新、丛国滋主编,《中国轻工业四十年》,62~63页,中国轻工业出版社,北京,1990年。
[13] 《中国食品工业年鉴》编委会编,《中国食品工业年鉴·1990》,294~299页,中国轻工业出版社,北京,1991年。
[14] 同[3],28页。
[15] Bell, G. A., Mellor, J. D., *Food Research Quartely*, **50**(2),48~53(1990).
[16] N. W. Desroier, J. N. Desroier 著,黄琼华等译,《食品保藏技术》,58页,中国食品出版社,北京,1989年。
[17] 同[3],162~164页。
[18] 同[3],180页。
[19] 同[3],215页。
[20] 司[3],227页。
[21] Pszczola, D. E., *Food Technology*, (6),93~97(1990).
[22] 核工业部科学技术司、国家科学技术委员会新技术局,《食品辐照在中国的发展学术讨论会(文集)》,1~22页,原子能出版社,北京,1990年。
[23] Gammaster 编,周瑞英等译,《辐照保藏食品的今天》,41~42页,轻工业出版社,北京,1985年。
[24] 顾光清,《食品工業》,497页,徐氏基金会出版,中国台湾,1974年。
[25] 中国大百科全书总编辑委员会《轻工》编辑委员会、中国大百科全书出版社编辑部编,《中国大百科全书·轻工》,394页,中国大百科全书出版社,北京·上海,1991年。
[26] James Giese, *Food Technology*, **48**(6),102~109(1994).
[27] 还连栋等,中国食品添加剂,(1),8~13(1995)。
[28] 凌关庭,中国食品添加剂,(2),35~40(1995)。
[29] 畑中和憲,金山竜男,食品と容器,**35**(3),124~132(1994).

基本参考文献

1. 天津轻工业学院、无锡轻工业学院合编,《食品工艺学》,上册,轻工业出版社,北京,1984年。
2. 中国大百科全书总编辑委员会《轻工》编辑委员会、中国大百科全书出版社编辑部编,《中国大百科全书·轻工》,中国大百科全书出版社,北京·上海,1991年。

shipin dusu

食品毒素 Food Toxicants

朱彤霞 中国农业大学
张 篪 中国农业大学

1. 概述…… 795
2. 食品中固有的天然有毒成分…… 796
2.1. 动物性食品毒素…… 796
2.1.1. 河豚毒素…… 796
2.1.2. 贝类毒素…… 796
2.1.3. 组胺…… 796
2.2. 植物性食品毒素…… 797
2.2.1. 胰蛋白酶抑制剂、胰凝乳蛋白酶抑制剂和血细胞凝聚素…… 797
2.2.2. 氰苷…… 797
2.2.3. 硫氰酸酯及其相关的含硫化合物…… 797
2.2.4. 胺和生物碱…… 797
2.2.5. 草酸和肌醇六磷酸（植酸）…… 798
2.2.6. 棉酚…… 798
2.2.7. 硝酸盐、亚硝酸盐和亚硝胺…… 799
2.3. 蕈类毒素…… 799
3. 食品中源于污染的天然毒素…… 800
3.1. 细菌毒素…… 800
3.1.1. 葡萄球菌肠毒素…… 800
3.1.2. 肉毒梭菌毒素…… 800
3.1.3. 米酵菌酸…… 800
3.1.4. 蜡样芽孢杆菌肠毒素…… 801
3.2. 真菌毒素…… 801
3.2.1. 黄曲霉毒素…… 801
3.2.2. 杂色曲霉素…… 802
3.2.3. 赭曲霉毒素…… 802
3.2.4. 展青霉素…… 803
3.2.5. 3-硝基丙酸…… 803
3.2.6. 单端孢烯族化合物…… 803
3.2.7. 玉米赤霉烯酮及其衍生物…… 804
3.2.8. 麦角生物碱…… 804
3.3. 藻类毒素…… 805
3.3.1. 引起鱼肉毒中毒的藻类毒素…… 805
3.3.2. 引起麻痹性贝类中毒的藻类毒素…… 806
3.3.3. 引起腹泻性贝类中毒的藻类毒素…… 806
3.3.4. 引起神经性贝类中毒的藻类毒素…… 806
3.4. 甘薯毒素…… 807
4. 农药…… 807
5. 有毒金属…… 807
6. 维生素…… 807
6.1. 脂溶性维生素…… 808
6.1.1. 维生素A（视黄醇）…… 808
6.1.2. 维生素D …… 808
6.2. 水溶性维生素…… 808
7. 氯化钠…… 808
参考文献…… 808
基本参考文献…… 809

1. 概 述

食品毒素是存在于食品中能损害机体正常功能的有害元素或化合物。狭义地讲，仅指食品中自身固有的天然有毒成分；广义地讲，则包括在正常情况下是食品的营养成分而过量时可引起中毒的物质，以及在一定条件下通过生物或化学污染途径进入食品中引起中毒的物质[1]。但是，不包括直接引起感染的微生物病原。

食品毒素种类繁多，化学性质各异，毒性机制和毒性阈值均有明显区别。通常人的性别、年龄、体重、营养和健康状况，以及膳食中是否同时存在毒素对抗物等，都是影响食品毒素毒力的重要因素。由于人类膳食中含有多种食品，人类机体对许多较小数量的有毒物质具有一定程度的耐受性，同时元素之间存在着一定的对抗作用，因

此，只要不误食、不偏食，一般不会因正常摄食而发生中毒。

2. 食品中固有的天然有毒成分

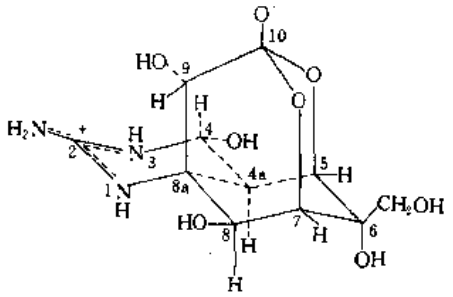
2.1. 动物性食品毒素

2.1.1. 河豚毒素

河豚是鱼纲鲀形目鱼类的俗称，在中国各大海域和江河入海口均有分布。中国产河豚约40多种，分属7个科，其中鲀科各属鱼最有代表性，尤其是东方豚。河豚鱼各地有不同的名称，如河北叫腊头，山东称鲅鲀，江浙叫小玉斑、大玉斑，广东称乘鱼、鸡泡、龟鱼等。

中国和埃及在古代就已知道河豚有毒。河豚的毒性有两大特征：其一，呈季节性变化，通常在冬春之交即产卵期毒性增强；其二，不同种河豚之间的毒力有显著差异，而毒性与鱼体大小无关。河豚的血液和内脏，尤其是肝脏和生殖腺均有剧毒，有些河豚如菊黄东方豚、假睛东方豚和虫纹东方豚的肌肉也有强毒。河豚中毒在世界各地均有发生，但主要发生在日本、东南亚和中国。总起来说，毒性顺序一般为：卵巢>肝>血>眼球>鳃>皮>精巢>肌肉[2]。

河豚毒素（tetrodotoxin，TTX） (1)，分子式$C_{11}H_{17}O_8N_3$，分子量319.27。它是氨基全氢喹唑啉型化合物，具神经毒。



(1)

TTX能专一地阻断兴奋组织钠通道，胍基是其与受体结合的主要活性中心，C-4位上的羟基以及半缩醛内酯环均对毒性影响很大。中毒症状可分为轻、中、重3种类型，临床主要表现为末梢神经和中枢神经麻痹。重度中毒潜伏期10min～1h，起病急促迅速，出现四肢麻木、瘫痪、血压下降、呼吸衰竭、心肾衰竭而死亡，病死率达40%～60%。对人的致死剂量约为7μg/kg体重。河豚毒素耐热，121℃加热20～60min也不能完全破坏，但在pH值4以下的酸性溶液或pH值9以上的碱性溶液中会部分或全部失活。近年来发现河豚体内还存在着其他种类毒素，包括河豚酸、脱水河豚毒素和4-表河豚毒素等。河豚毒素也分布在鳗虎鱼、蝾螈、槭海星、法螺和爱沽蟹等近百种动物中[3]。

河豚毒素对人的最小致死量约为10000小鼠单位（mouse unit，MU）（MU由于不同国家采用小鼠的品系或重量不同而不同，此处1MU指杀死1只20g左右的雄性ddy小鼠的毒素量，相当于0.22μg TTX）。按照河豚的毒力分级，小于10MU/g（2.2μg TTX/g）为无毒级。

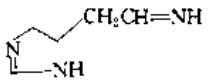
河豚鱼肉高蛋白、低脂肪，并富含对人体有益的微量元素，是有价值的水产资源。为了安全地利用河豚，必须由经过卫生部门审查的法定加工单位和培训考核合格的专业人员，采用科学的去毒工艺进行加工，并经现场检测确认无毒的河豚鱼肉方可食用。此外，加工过程中产生的所有废弃物，包括血水，均需加碱去毒处理[4]。

2.1.2. 贝类毒素

见3.3. 藻类毒素。

2.1.3. 组 胺

组胺化学名称为2-咪唑基亚乙胺（2），分子式$C_5H_9N_3$，分子量111。它是一种生物碱。有些鱼类的鱼肉蛋白中富含组氨酸，当不新鲜或腐败的鱼体发生自溶时游离出组氨酸，在污染鱼体的微生物产生的组氨酸脱羧酶催化下脱羧而形成组胺。摄入含有大量组胺的鱼肉，就会发生过敏性中毒。



(2)

容易产生较多组胺的鱼类有属于鲭科的鲐鱼（俗称青花鱼、鲐巴鱼或油筒鱼），属于鲣科的蓝圆鲹、竹夹鱼，属于金枪鱼科的扁舵鲣（俗称洋泡鱼）、金枪鱼，以及鲱科的沙丁鱼等，这些鱼皮下肌肉血管系统发达，血红蛋白含量较高，故有青皮红肉的特点。上述鱼肉经接种培养可产生组胺1.6～3.2mg/g，而青皮白肉的鱼类如鲈鱼只产生0.2mg/g。在淡水鱼类中，鲤鱼能产生1.6mg/g组胺。富含组氨酸脱羧酶的微生物主要有链球菌属（*Streptococcus*）、沙门氏菌属（*Salmonella*）、志贺氏菌属（*Shigella*）、大肠埃希氏菌（*Bscherichia coli*）、韦氏梭菌（*Clastridium welchiii*）、组胺无色杆菌（*Achromobacter histaminium*）和摩氏变形杆菌（*Proteus morganii*）等。有利于形成组胺的条件是：适宜的温度（15～37℃），有氧、弱酸性（pH值6.0～6.2）和低渗透压（盐含量3%～5%）。

一般认为成人摄入组胺量达100mg以上（相当于1.5mg/kg体重）即有中毒可能。食入组胺后在10min～3h内出现中毒症状，中毒者全身潮红，皮肤瘙痒，头晕、

头痛，口干，咽部及全身有烧灼感，吞咽困难，结膜充血，胸闷和全身颤抖[5]。重者有支气管痉挛、呼吸困难及血压下降等症状。

2.2. 植物性食品毒素

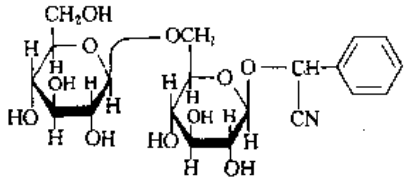
2.2.1. 胰蛋白酶抑制剂、胰凝乳蛋白酶抑制剂和血细胞凝聚素

在豆类及其制品如大豆、豌豆、菜豆、蚕豆和豆浆等，以及马铃薯和生蛋清中，存在着几十种分子量约为15000～30000的蛋白质分子，它们能与小肠中的胰蛋白酶或胰凝乳蛋白酶结合，抑制这些酶的活力，并阻断胰腺酶的反馈抑制作用，引起胰腺机能亢进。结果，机体消耗了大量的氨基酸和能量，而膳食中蛋白质的消化率和利用率却下降了。此外，豆荚中还含有另一类蛋白质，分子量在30000～125000以上，对糖分子具有高度亲和性，能凝聚人和动物的红血细胞，故统称血细胞凝聚素(又称植物凝血素或外源凝集素)，对肠道消化和吸收营养物质的功能产生严重干扰。

上述毒素都是蛋白质，对热不稳定，只要在加工或烹饪过程中充分加热就可破坏。

2.2.2. 氰　苷

在木薯、亚麻仁以及蔷薇科植物如杏、桃、李、枇杷、樱桃和杨梅等核仁内均含有氰苷类毒素，即含有氢氰酸残基的糖苷。杏仁和桃仁等含有的为苦杏仁苷（amygdalin）(3)，分子式 $C_{20}H_{27}O_{11}N$。



(3)

苦杏仁苷在口腔和消化道中经与其共存的混合酶的水解作用产生氢氰酸。氰离子能与细胞色素氧化酶中的3价铁相结合，阻断其传递氧的作用，由于细胞的正常呼吸受阻，体内二氧化碳和乳酸含量增高，导致机体处于内窒息状态。中枢神经系统对缺氧最为敏感，因而首先受损。氢氰酸还可损害延脑的呼吸中枢和血管运动中枢，并刺激胃肠粘膜，产生一系列中毒症状，呼吸麻痹是氢氰酸中毒致死的主要原因。

苦杏仁苷主要分布在种皮内，含量可达3%，而甜杏仁中仅约0.1%。苦杏仁苷的致死剂量为1g，大约相当于50颗苦杏仁。

木薯和亚麻仁中含有亚麻苦苷（linamarin），在小肠中才水解产生氢氰酸，因此中毒进程比较缓慢。此外，从菜豆和巢菜也分离到了生氰糖苷，它们分别为菜豆亭（phaseolunatin）和毒蚕豆苷（vicianin）。

2.2.3. 硫氰酸酯及其相关的含硫化合物

致甲状腺肿物(goitrogen)是通过干扰甲状腺素的合成而产生甲状腺肿的化合物。虽然甲状腺肿主要是缺碘所致，但是，据统计约有4%的病例由食用植物中存在的致甲状腺肿物引起[1]。

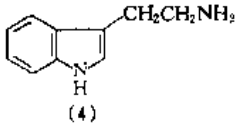
在十字花科植物如元白菜、花椰菜、甘蓝、萝卜、芜菁和油菜籽等中，存在着很多种无毒的硫葡萄糖苷，并伴有相应的硫葡萄糖苷酶。在一定条件下，上述酶催化硫葡萄糖苷水解而生成多种有毒的降解产物，如硫氰酸酯、异硫氰酸酯、硫代噁唑烷酮等致甲状腺肿物[5]。异硫氰酸酯和硫氰酸酯中的硫氰离子（SCN^-）与碘竞争酪氨酸的结合位点，抑制酪氨酸的碘化，降低甲状腺滤泡细胞浓集碘的能力，使甲状腺素合成受到阻碍，导致甲状腺肿大。当食物中有足量的碘时，可以抵抗其毒性作用。硫代噁唑烷酮具有阻碍甲状腺素合成的作用，因引起腺垂体促甲状腺素的分泌增加而导致甲状腺肿大。这种致甲状腺肿的作用，并不因膳食中存在足量碘而抵消。

葱属食物如洋葱、大蒜和细香葱以及甘蓝、芜菁、花椰菜和芥菜中，含有半胱氨酸亚砜类化合物，它们是烷基硫代亚磺酸盐和硫代磺酸盐以及二烷基硫化物的前体，在酶的催化下可生成二烷基硫化物，也具有致甲状腺肿的作用，但是性质较温和。

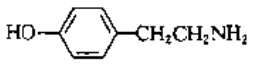
为了有效地减少植物中的硫葡萄糖苷，在耕作期间最好不使用含硫多的肥料和减少硝酸盐用量。

2.2.4. 胺和生物碱

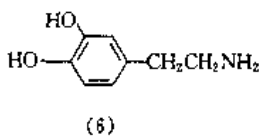
在番茄、香蕉、菠萝、蚕豆和干酪中，存在着可引起高血压的许多胺类化合物，包括组胺(2)、色胺(4)、酪胺(5)、多巴胺(6)和多巴去甲肾上腺素(7)等。在正常条件下它们是无害的，但对于敏感人群或与药物相互作用时，就可能引起高血压或偏头痛。



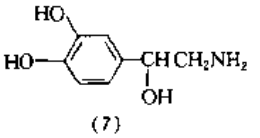
(4)



(5)



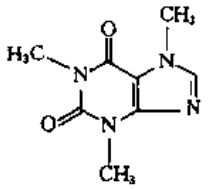
(6)



(7)

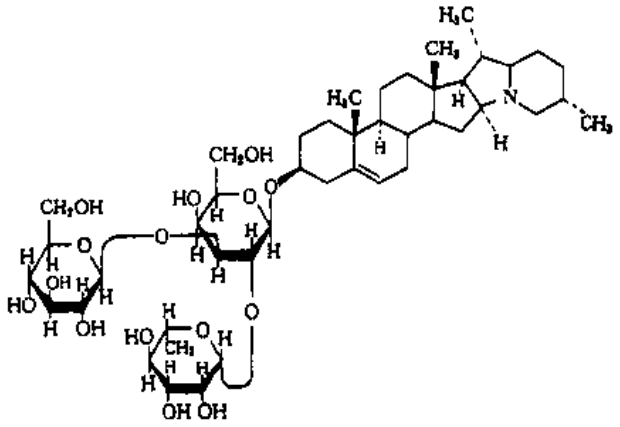
膳食中天然存在的生物碱主要来源于植物，具有兴奋剂或抑制剂的作用。咖啡豆、茶叶和可乐、坚果中所含咖啡因(8)是黄嘌呤的甲基化衍生物，具有中枢神经兴奋性能，能减轻疲劳和瞌睡。在过量时可引起中毒，主要

症状为失眠、过度兴奋、心动过速等。虽然咖啡因在饮料中的浓度范围变化较大，但常量饮用都不可能达到急性中毒的剂量，不过也有少数人对咖啡因十分敏感。



(8)

食入抑制性生物碱的中毒症状则表现为兴奋性差，情绪低落，灼烧感，腹痛，恶心，抽搐乃至昏迷。在蓍类中有一种称为蓍碱(discorine)的β,γ-不饱和内酯型生物碱，经验式为$C_{13}H_{19}ON_2$，对中枢神经有抑制作用，是蓍碱属植物生物碱的代表。存在于茄子、番茄、马铃薯、甜菜和苹果中的茄碱(solanine)是一类生物碱苷，由α-、β-、γ-茄碱及α-、β-、γ-卡茄碱(chaconine)组成，以α-茄碱(分子式$C_{45}H_{73}O_{15}N$)(9)为主[7]。茄碱可能具有抑制胆碱酯酶的作用，中毒剂量约为200mg。

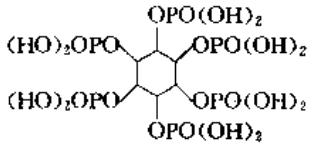


(9)

马铃薯的芽、皮、茎和叶中含有一系列茄碱衍生物，总称为龙葵素。正常的马铃薯中龙葵素含量较低，约为0.003%～0.013%，一般认为最大安全量为0.2%。当马铃薯发芽或因储藏不当而表皮变绿时，龙葵素含量可达0.3%～0.5%，食用这样的马铃薯就会引起中毒。龙葵素对兔子经口致死量为0.45g/kg体重；人的中毒剂量为0.2～0.4g/kg体重。龙葵素中毒的潜伏期大多为十几小时，最短仅30min。主要症状有喉干、舌咽麻痒，继而上腹部有灼烧感及疼痛，伴有恶心、呕吐、腹痛、腹泻，严重者还出现头痛、痉挛、呼吸困难和昏迷。此外，用炸过发芽马铃薯的食油烹调其他食物时，食后也可引起中毒[8]。

2.2.5. 草酸和肌醇六磷酸（植酸）

草酸和肌醇六磷酸（phytic acid）(10)都能和膳食中的多种营养素螯合，从而降低人体对这些营养素的吸收和利用程度。



(10)

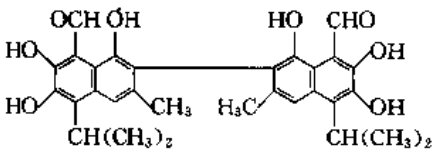
菠菜、甜菜叶、大黄叶、竹笋和蘑菇中含草酸较多。大量摄入时，对人体可能有两种不良作用：其一，草酸能与膳食中的钙形成强螯合物而降低钙的吸收利用率；其二，草酸经人体消化吸收后，有可能与已同化的钙生成不溶性盐而沉淀到肾小球中，引起肾结石。钙和维生素D的高量摄入有助于消除草酸的不良影响。

肌醇六磷酸主要分布在谷物类食品中，能与磷、钙、锌、铁、铜和锰等多种元素形成络合物，从而降低这些元素的利用率。近年来发现，由普通膳食摄入的肌醇六磷酸已能达到抑制钙在人体胃肠道中吸收的程度。大豆中存在的肌醇六磷酸，在制作黄豆芽时，由于共存的肌醇六磷酸酶活性增强，可有效地被分解，从而提高大豆中多种元素的生物利用率。

2.2.6. 棉酚

棉酚俗称棉毒素，是棉籽色素腺素中的一种黄色色素，有游离型和结合型之分，结合型棉酚无毒。此外，还有棉酚紫、棉酚绿等，也有毒性。在中国普遍种植的陆地棉中，游离型棉酚约占棉子仁干重的0.51%～1.59%[9]。

棉酚(11)化学名称为2,2'-二(1,6,7-三羟基-3-甲基-5-异丙基-8-甲醛)萘酚，分子式$C_{30}H_{30}O_8$，分子量518.54。棉酚有酚醛型、半缩醛型和环状羰基型3种异构体。棉酚毒性很强，对心、肝、肾等实质细胞及神经、血管以及生殖机能均有毒性，大量摄入可引起急性中毒，长期少量摄入导致慢性中毒。潜伏期一般为2～4天，也有短至数小时的。中毒症状为头晕、头痛、心慌、肢体麻木、无力、厌食、皮肤潮红、全身发热，故称为“烧热病”和“干烧病”。



(11)

在中国产棉地区向来有食用棉籽油的习惯，为了避免棉酚中毒，棉籽必须经粉碎、蒸炒后再榨油，所得粗制

油需经加碱精炼后方可食用。游离棉酚含量超过 0.02% 的棉籽油不得出售食用。

2.2.7. 硝酸盐、亚硝酸盐和亚硝胺

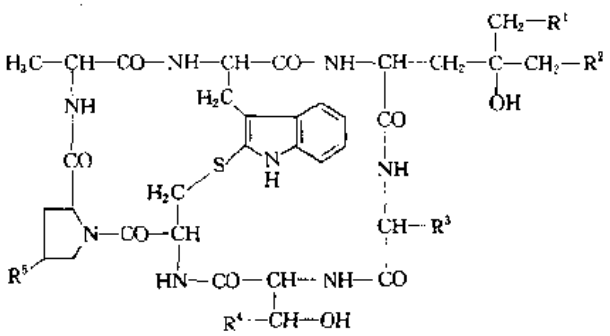
在许多叶类蔬菜如小白菜、菠菜、苋菜、韭菜、甜菜、甘蓝、茄子、芹菜和莴苣中含有较多的硝酸盐，在储藏不当或煮后放置过久，或腌菜未腌透时，易由细菌将硝酸盐还原为亚硝酸盐。在肉类加工过程中，如腌制咸肉和火腿等肉食时，为了固色和控制肉毒梭菌等有害微生物的生长，常需加入亚硝酸盐。当有二级胺存在时，亚硝酸盐在酸性条件下可与其反应，生成各种类型的亚硝胺。由于某些亚硝胺具有潜在的致癌性，因此，对于食品中存在的硝酸盐和亚硝酸盐应予以关注（另见食品污染）。

2.3. 蕈类毒素[10~12]

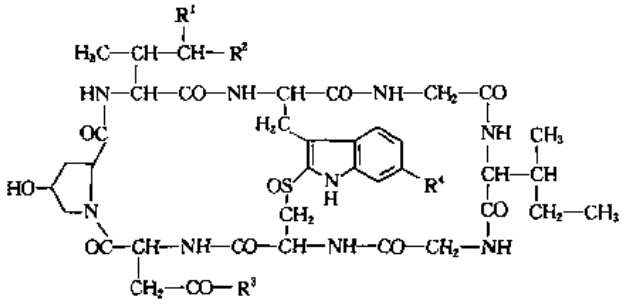
蕈俗称蘑菇，分类上主要属于担子菌门（*Basidiomycophyta*）无隔担子菌亚纲（*Holobasidiomycetidae*）中的伞菌目（*Agaricales*）。其中，食后能引起中毒的称为毒蕈。世界上有毒蕈 100 多种；中国已发现和记载有 180 多种。其中极毒或引起严重中毒的约有 30 种[13]。

毒蕈不是可食之物，但由于蕈种类繁多，形态特征复杂，不易区分有毒种类和可食种类，以致国内外年年都发生因误食毒蕈的中毒。毒蕈中毒症状很复杂，报道不一致，经常是混合症状。这是由于毒蕈中所含毒素种类很多，又可因时间、地区而不同，而且因人而异。

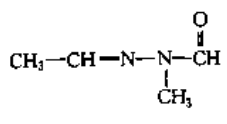
一般按临床表现将蕈类毒素相应地分为肝损害型、溶血型、神经精神型和胃肠炎型 4 类。肝损害型毒素包括毒肽（phallotoxins）和毒伞肽（amatoxins），存在于毒伞（毒鹅膏，*Amanita phalloides*）和白毒伞（即春生鹅膏，*A. verna*）等 10 多种毒蕈中。毒肽类毒素为环七肽衍生物［(12)～(16)］，主要作用于肝细胞内质网；毒伞肽类毒素为环八肽衍生物［(17)～(22)］，主要作用于肝细胞核，并具肾毒。溶血性毒素鹿花菌素 (23) 主要存在于鹿花菌属毒蕈中，有黄疸、血尿和肝脾肿大等症状。引起神经精神型中毒的毒素种类较多，如存在于毒蝇伞和豹斑毒伞中的蝇蕈碱 (24)、蝇蕈醇 (25)、鹅膏蕈氨酸 (26) 和口蘑氨酸 (27) 等可致精神错乱，蟾毒色胺 (bufotenine) (28) 引起幻视，存在于光盖伞属毒蕈中的光盖伞素可引起幻想等。中国云南地区有因牛肝菌中毒引起一种特殊的“小人国幻视症”[13]。胃肠炎型毒素的研究较少，可能涉及酚类物质、类树脂化合物、α-十四烷基柠檬酸（蘑菇酸，agaricic acid）和十六烷基柠檬酸（norcaperatic acid）等，它们分布在毒粉褶菌、毛头鬼伞等 30 多种毒蕈中，此类中毒最为多见，发病快，但病程较短，预后较好。根据 1985～1990 年中国毒蕈中毒现状分析，毒蕈中毒主要发生在农村，第 3 季度为中毒发生的高发季节，西南地区为高发区[14]。



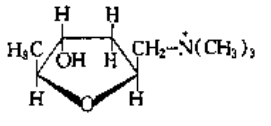
	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
(12) Phalloidin(鬼笔鹅膏)	OH	H	CH_3	CH_3	OH
(13) Phalloin	H	H	CH_3	CH_3	OH
(14) Phallisin	OH	OH	CH_3	CH_3	OH
(15) Phallacidin(鬼笔环肽)	OH	H	$CH(CH_3)_2$	COOH	OH
(16) Phallin B (tentatively) [溶血菌素 B(暂定)]	H	H	$CH_2C_6H_5$	CH_3	H



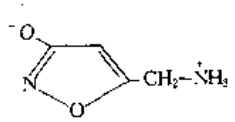
	R^1	R^2	R^3	R^4
(17) α-Amanitin (α-鹅膏菌素)	OH	OH	NH_2	OH
(18) β-Amanitin (β-鹅膏菌素)	OH	OH	OH	OH
(19) γ-Amanitin (γ-鹅膏菌素)	OH	H	NH_2	OH
(20) ε-Amanitin (ε-鹅膏菌素)	OH	H	OH	OH
(21) Amanin	OH	OH	OH	H
(22) Amanullin	H	H	NH_2	OH



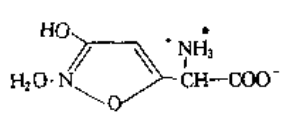
(23)



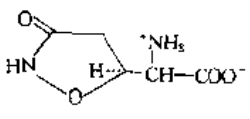
(24)



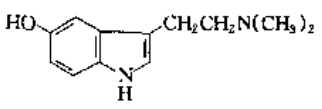
(25)



(26)



(27)



(28)

3. 食品中源于污染的天然毒素

3.1. 细菌毒素

细菌污染食品后，在适宜的温度、水分、pH值和营养条件下，大量繁殖并产生毒素。此类毒素大多为肠毒类型，主要作用于肠壁上皮细胞，与小肠粘膜上皮细胞膜的受体结合，使细胞膜的腺苷酸环化酶活性增强，最终抑制肠壁上皮细胞对钠和水分的吸收，促进肠液与氯离子的分泌而引起腹泻。

3.1.1. 葡萄球菌肠毒素

葡萄球菌肠毒素主要由金黄色葡萄球菌（*Staphylococcus aureus*）和表皮葡萄球菌（*S. epidermidis*）产生，目前已发现葡萄球菌肠毒素有A、B、C、D和E 5种血清型，其中以A型最为多见，其毒力也最强，摄入1μg即可引起中毒。潜伏期1～7h，有呕吐、恶心和腹泻等急性胃肠炎症状。根据动物试验，呕吐反应是由于肠毒素作用于迷走神经和交感神经，使呕吐中枢兴奋所引起。

葡萄球菌肠毒素为可溶性蛋白质，但不受胰蛋白酶影响。对热较稳定，在室温下至少1周内毒性不变，破坏食品中存在的肠毒素必须加热至100℃并持续2h。

葡萄球菌在自然界中分布广泛，约有30%～50%的人鼻腔和咽喉中带有金黄色葡萄球菌。该菌也是最常见的化脓性球菌之一，因此，化脓部位常成为污染源。乳类食品易被葡萄球菌污染，主要传染源是患乳腺炎的牛和羊、患咽炎和皮肤化脓的挤奶人员以及其他带菌的加工人员。在中国，葡萄球菌肠毒素主要污染乳和乳制品、含乳糕点、糯米凉糕、凉粉、米饭和甜酒酿等。肠毒素中毒患者不能滥用抗生素，否则可能引起肠道中耐药性葡萄球菌大量繁殖，产生更多肠毒素而引发假膜性小肠结肠炎，严重者可发生休克，并因循环系统的病变而致死。

3.1.2. 肉毒梭菌毒素

肉毒梭菌（*Clostridium botulinum*）为革兰氏阳性厌氧菌，在厌氧条件下于罐头、腊肠、火腿或豆、谷类等合适基质上可产生肉毒梭菌毒素(botilinum toxin)，简称肉毒毒素。根据抗原结构，肉毒毒素分为A、B、C（C_1和C_2）、D、E、F和G 7型。人类肉毒中毒主要由A、B和E型引起，少数由F型引起。

北半球约北纬30°附近是肉毒中毒的频繁发生地区，包括北美、欧洲、伊朗北部、中国和日本等。引起中毒的肉毒毒素类型又具有地理分布特点，例如E型主要发生在北部寒冷地区，如美国的阿拉斯加、加拿大的太平洋沿岸和西北地区、斯堪的纳维亚半岛的国家和前苏联等。在中国，A、B、E 3型均有发生，但以A、B型为主，而且也有地理区域分布特点，A型主要发生在新疆、河北、山东、河南和宁夏以B型为主，而E型则主要发生在青海和西藏，此外黑龙江、吉林和山东也有E型中毒的报告[15]。一般认为，肉毒梭菌的最适产毒温度范围为20～35℃，45℃以上生长繁殖和产毒均受到抑制。

肉毒毒素是由毒性成分和非毒性成分构成的复合物。非毒性成分对毒性成分具有保护作用，使肉毒毒素在消化道中能抵抗酸和胃蛋白酶的作用，进入小肠后，肉毒毒素受胰蛋白酶的作用而释放出毒性成分[16]。肉毒毒素对热不稳定，A型毒素在80℃加热2min毒性即消失，其余各型毒素在80℃加热30min或100℃加热10～20min均可完全破坏。

中国发生的肉毒中毒90%以上由植物性食品引起，其中绝大部分是家庭制作的豆、谷类发酵食品，如臭豆腐、豆豉、豆酱、面酱或制造面酱的半成品（新疆称“朱松乎乎”）等，但也有罐头花生米引起中毒的报告[17～20]。日本的主要污染物为鱼类和鱼卵等家庭自制食品。而美国70%以上为家庭自制的蔬菜、水果罐头、水产品和肉乳类制品所引起。这是由于家庭制作时灭菌条件差的缘故。

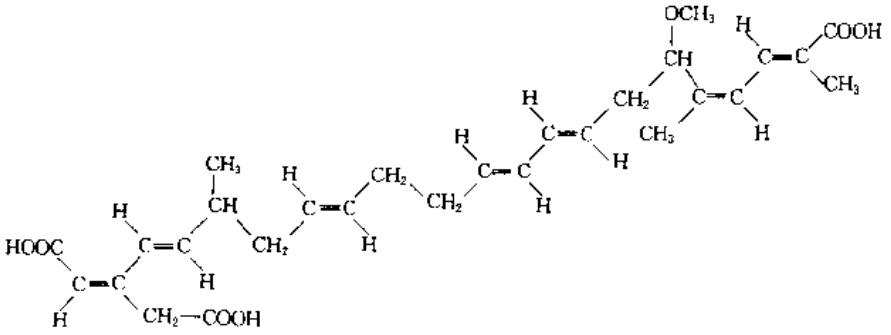
肉毒毒素毒性强烈，对人的致死量为10^{-9}mg/kg体重。肉毒毒素选择性地作用于运动神经与副交感神经，主要作用位点为神经末梢，由于抑制神经传导递质乙酰胆碱的合成或释放阻塞了神经传导，使肌肉收缩运动发生障碍而导致软瘫。肉毒中毒以对称性脑神经损害的症状为特征，先出现视力模糊、眼睑下垂、复视、眼球震颤等，同时出现延髓麻痹以及舌咽神经麻痹症状，如语言障碍、咀嚼与吞咽困难、颈肌无力、头下垂、上肢无力等，此外还有共济失调。肉毒中毒的治疗应采取综合治疗法，强调多价抗毒素的运用及支持疗法，早期治疗十分重要，治疗愈早病死率愈低。

3.1.3. 米酵菌酸

米酵菌酸（bongkrekic acid A） (29)，分子式$C_{28}H_{38}O_7$，分子量486[21]，是由椰毒假单孢菌（*Pseudomonas cocovenenans*）及其酵米面亚种（*P. cocovenenans subsp. farinofermentans*）产生的致死性外毒素。与其他细菌毒素不同，米酵菌酸不是蛋白质，而是多不饱和脂肪二酸衍生物。米酵菌酸可引起酵米面、鲜银耳、酸凉粉、糯米团、汤圆和玉米粉等多种食品的中毒事故，平均病死率高达41.8%[22]。

米酵菌酸中毒多以胃肠刺激症状起病，然后累及多种器官系统，具有多变和异变的特点。按临床表现，大致可分为脑型、肝型、肾型与混合型4种，但常有几型合并或在病程发展中以不同型为主的现象；另一特征是消化道粘膜、脑膜、肝肾和皮肤等均可见充血或出血点。临床经验说明，彻底洗胃是抢救成功的关键。

米酵菌酸对氧化剂和日光均不稳定，因此经日晒干燥的市售干银耳基本上是安全的[23]。



(29)

3.1.4. 蜡样芽孢杆菌肠毒素

在蜡样芽孢杆菌（*Bacillus cereus*）中，有部分菌株能产生肠毒素，并有致呕吐型和腹泻型胃肠炎肠毒素之分，前者具有耐热性，常存在于米饭类食物中；后者则可能存在于各种食品中。蜡样芽孢杆菌按其抗原分成18个血清型，从呕吐型食物中毒样品分离得到1、3和5血清型菌株，从腹泻型食物中毒样品分离得到2、6、8、9和10血清型菌株。致腹泻型胃肠炎肠毒素为分子量55000～60000的蛋白质。当食品中含有大量蜡样芽孢杆菌活菌时，不仅肠毒素含量增高，并能促使发生中毒，因此常将$1.8\times10^7/g$作为蜡样芽孢杆菌引起食物中毒的标志之一。

蜡样芽孢杆菌在自然界分布广泛，食品在加工、运输、保藏和销售过程中均易受其污染。主要污染源为土壤和灰尘，此外昆虫、鼠类、不洁烹调用具和不卫生的食品从业人员等皆可造成其传播。在中国，引起中毒的食品主要是米饭，其次为豆类和肉类制品。欧美国家大多由甜点心、肉饼、凉菜和乳肉类制品引起。

呕吐型胃肠炎通常由剩米饭和油炒饭引起，潜伏期短，发病症状类似葡萄球菌肠毒素，一般体温不升高。腹泻型胃肠炎潜伏期较长，平均10～12h，症状以腹痛、腹泻为主。100℃下20min可破坏蜡样芽孢杆菌肠毒素。

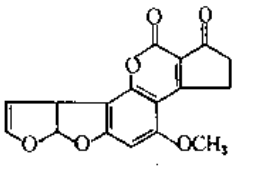
3.2. 真菌毒素

真菌毒素（mycotoxins）又称为霉菌毒素，是由真菌产生的毒性次级代谢产物，能引起人和动物的病理变化或生理变态。由于食入污染真菌毒素的食物而引起的中毒称为真菌毒素中毒，这种中毒具有季节性、地区性、波浪形和无传染性等特点，有时只侵害某些人群或某些种属的动物。具有产生真菌毒素能力的真菌称为产毒真菌，目前已知涉及10多个属，最常见的有曲霉属（*Aspergillus*）、青霉属（*Penicillium*）和镰刀菌属（*Fusarium*）等。通常一个属中只有某些种的真菌具有产毒能力，而一个种中也是部分菌株具有产毒能力。产毒真菌产生真菌毒素没有严格的专一性，所以一株产毒真菌可能产生多种化学结构相似或明显不同的真菌毒素，而在分类学上不同种属的产毒真菌又可能产生相同的真菌毒素，因此自然界中往往发生交叉污染的现象。产毒真菌大多为植物病原菌，几乎所有的植物性产品都是真菌生长随后形成真菌毒素的良好基质，因而，谷物等从田间生长到加工运输和储藏等过程均有可能污染真菌毒素。此外，畜禽食入污染真菌毒素的饲料后，不仅动物受到直接影响，而且也可能因残留在动物性食品中通过食物链而危害人类。

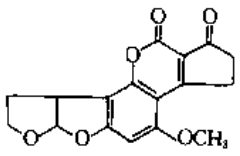
真菌毒素大多属世界性污染，已有70多个国家按需对某些重要的真菌毒素制定了法规和限量标准[24]。

3.2.1. 黄曲霉毒素

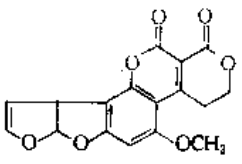
黄曲霉毒素（aflatoxins，AFs）是由黄曲霉（*A. flavus*）和寄生曲霉（*A. parasiticus*）产生的双呋喃香豆素类代谢产物。虽然目前已分离到17种衍生物，但是在不标明具体组分时，黄曲霉毒素一词通常表示为B_1（**30**）、B_2（**31**）、G_1（**32**）和G_2（**33**）4种衍生物的总称。M_1（**34**）和M_2（**35**）最早发现于奶牛食入含有AFB_1和



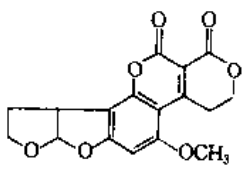
(30)



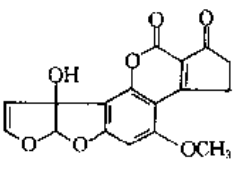
(31)



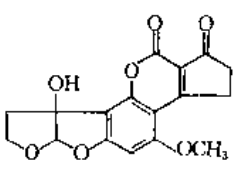
(32)



(33)



(34)



(35)

AFB_2 饲料的牛奶中。从化学结构来看，B_2 和 G_2 分别是 B_1 和 G_1 的二氢衍生物，而 M_1 和 M_2 则分别为 B_1 和 B_2 的羟基化代谢物。黄曲霉毒素在长波长紫外光下产生强烈的荧光，这是定性和定量检测的重要依据，其中 B_1 和 B_2 显示蓝色，G_1 和 G_2 显示绿色，而 M_1 和 M_2 分别显示蓝紫色和紫色。

黄曲霉毒素最初是在引起英国“火鸡X病”的巴西花生饼粉中发现的，虽然已在多种食品及其原料中发现存在AFs，但以花生、玉米和棉籽的污染最为严重，在树生坚果中则以巴西胡桃和阿月浑子果的污染较为多见。就富含淀粉的谷类而言，黄曲霉生长和产生AFs的水分含量低限为18%左右(湿重)，而含油量高的花生等水分含量低限则为9%～10%，在 A_w（水分活度）值低于0.83和温度低于10℃时一般不生成可检出量的 AFB_1。在花生结果之后到收获期间，干旱有助于黄曲霉的侵染，而在灌溉条件下生长时，因花生仁水分含量高而限制了黄曲霉生长和AFs的形成。田间干旱和玉米穗上钻心虫造成的损伤均有助于黄曲霉的侵染，从而可能在收获前产生AFs。总的说来，中国南方粮食中 AFB_1 和乳粉中 M_1 的污染比北方严重[25,26]。

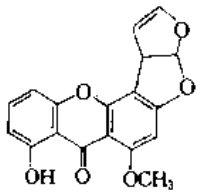
在AFs各种衍生物中，B_1 的毒性最强，其他依次为 M_1、G_1、B_2 和 G_2。AFB_1 在生物体内的代谢途径表明，先由肝微粒体酶将其活化为环氧化物，然后与DNA的鸟嘌呤酮基发生共价结合而形成加成物，最后通过水解作用形成游离的 AFB_1-7-鸟嘌呤，从而造成DNA的严重损伤[27]。不同种属的动物对 AFB_1 的敏感性不同，半数致死量（LD_{50}）范围大多为0.3～2mg/kg体重。肝脏是主要靶器官，鸭雏更是敏感，2μg剂量已足以引起肝脏胆小管增生，因而成为国内外公认的AF生物学鉴定方法之一。AFB_1 对小鼠以外的所有实验动物均有经口致肝癌作用，国际癌症研究机构（IARC）将其列入1级人类致癌物；AFM_1 列入2B级，即可能的致癌物[28]。动物试验和Ames试验表明，AFB_1 还有致畸和致突变作用。

国内外均有人的黄曲霉毒素急性中毒报告。在印度引起中毒的食品中，AFB_1 的最高污染量达15.6mg/kg。根据国内外流行病学调查资料，在肝癌高发区人群的粮食中，黄曲霉毒素污染严重，AFB_1 摄入量与原发性肝癌发病率和死亡率均呈正相关[29~32]。实验结果表明，黄曲霉等真菌能增加粮食中的二级胺含量，并将其转化为亚硝胺，又由于霉变玉米使肝炎患者得肝癌的危险性比 AFB_1 的单独作用更为显著，提示可能在霉玉米中存在亚硝胺等其他化学致癌物的协同作用[33,34]。此外，与乙型肝炎病毒感染间的关系则有待进一步研究[35]。

黄曲霉毒素在花生、玉米和棉籽上的分布很不均匀，因此去除这部分严重污染的颗粒即可大幅度地降低污染水平。碱处理可有效地降解黄曲霉毒素。很多国家均已建立黄曲霉毒素的限量标准。中国食品卫生国家标准GB 2761—81规定了不同食品中 AFB_1 的限量标准；GB 9676—88为牛乳及其制品中 AFM_1 的限量标准。

3.2.2. 杂色曲霉素

杂色曲霉素（sterigmatocystin，ST）(**36**)，分子式 $C_{18}H_{12}O_6$，分子量324.06，是主要由杂色曲霉和构巢曲霉等真菌产生的毒性代谢产物。ST具有呫吨酮和双呋喃环稠合的结构特征，寄生曲霉可将其生物转化为 AFB_1。

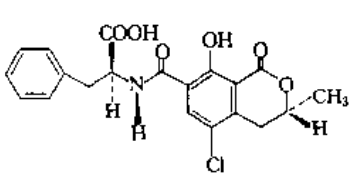


(**36**)

ST具细胞毒和致突变性，对大白鼠有致肝癌作用，还可引起皮肤损害，包括鳞状细胞癌。中国胃癌流行病学综合考察表明，胃癌高发区食品中及慢性胃炎患者空腹胃液内杂色曲霉污染严重，检出率明显高于低发区[36]；部分胃癌和肝癌高发区粮食中ST污染量明显高于低发区，二者有极显著的差异；在同一类地区，原粮的污染显著高于成品粮，不同品种之间则以杂粮和饲料的ST污染最为严重，其次是小麦[37]。近来在某些肝癌、胃癌患者的癌组织及癌周组织中检出了ST与DNA的加合物，阳性检出例数占总例数的86%，提示ST可能与这两种肿瘤的发生有关[38]。

3.2.3. 赭曲霉毒素

赭曲霉毒素（ochratoxin A，OA）是一组与L-β-苯丙氨酰胺基相连接的异香豆素类衍生物，可由多种曲霉和青霉产生，其中赭曲霉（*A. ochraceus*）和鲜绿青霉（*P. viridicatum*）是最重要的产生菌。在北美加拿大和北欧斯堪的纳维亚半岛诸国气候寒冷的地方，主要产生菌是鲜绿青霉。在赭曲霉毒素中以OA（**37**）最为多见，毒性也最强。OA耐热，稳定性好。玉米、花生、麦类、高粱、大米和咖啡豆都可能污染OA，用污染的大麦作原料时可有2%～28%的OA转移到啤酒中。OA能残留在食入污染饲料的动物的血液、肾脏、肝脏和肌肉中。



(**37**)

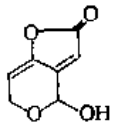
在天然低浓度污染条件下，OA主要表现为很强的肾毒，如肾小管变性间质纤维化、肾小管上皮细胞萎缩等，高剂量时还有肝毒，并诱发小鼠的肾和肝肿瘤。经口

对鸡、猪、狗的 LD_{50}分别为 3.4、6.0 和 9.0mg/kg 体重。在丹麦，曾引起大量猪的中毒和死亡。在保加利亚，发现人血液中的 OA 残留量与巴尔干肾病以及泌尿系统肿瘤之间呈正相关。OA 对实验动物具胚胎毒和致畸。IARC 将 OA 列为 2B 级致癌物[26]。谷物收割前雨水过多或贮藏过程中水分过高，均易污染 OA，如 1991 年春夏安徽省遭受特大洪涝灾害，在 17 份引起食物中毒的小麦样品中 OA 的阳性率达 94.1%，平均含量 32.7μg/kg[39]。但根据中国 1989 年和 1990 年六省一市的谷物调查情况来看，OA 的污染率和污染水平都不高[40]。1991 年，FAO/WHO 食品添加剂专家委员会建立了每周 112ng/kg 体重的暂时允许摄入量[41]。丹麦等欧洲国家对 OA 有限量标准。

3.2.4. 展青霉素

展青霉素（patulin）又称为棒曲霉素（claviformin），是由多种青霉和曲霉产生的内酯类代谢产物，包括扩展青霉（*P. expansum*）、圆弧青霉（*P. cyclopium*）、展青霉（*P. patulum*）、棒曲霉（*A. clavatas*）和巨大曲霉（*A. giganteus*）等。在中国主要产毒菌为前两种青霉[42,43]。

展青霉素（38），分子式 $C_7H_6O_4$，分子量 154。展青霉素耐热，在酸性溶液中稳定，而在碱性溶液中易失活。



(38)

对大鼠长期连续经皮下注射展青霉素，注射部位可发生恶性肿瘤；在动物试验中显示细胞毒，抑制有丝分裂和细胞呼吸；与皮肤接触可引起水肿；能致啤酒酵母和枯草芽孢杆菌突变。展青霉素进入生物体后，可与许多酶的巯基相结合，使酶活性发生变化，从而产生毒性作用。

许多国家都有从苹果及其制品中检出展青霉素的报告。水果制品中展青霉素的污染主要来源于霉烂原料，霉烂苹果中展青霉素阳性率很高，尤其值得注意的是，去除霉烂部分后的外观正常部分仍然含有较多的展青霉素。此外，山楂、葡萄和梨等水果也可能污染展青霉素。因此，在生产水果制品时，剔除有褐斑或腐烂的原料，是防止水果制品污染展青霉素的重要措施之一[44]。目前约有 10 多个国家对食品中展青霉素有限量标准，中国食品卫生国家标准 GB 14974－94 为苹果和山楂制品中展青霉素的限量标准。

3.2.5. 3-硝基丙酸

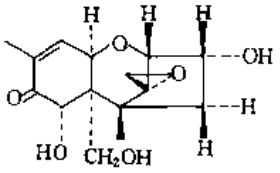
由甘蔗节菱孢（*Arthrinium sacchari*）、蔗生节菱孢（*A. saccharicale*）和暗孢节菱孢（*A. phaeasperman*）产生的 3-硝基丙酸，在中国多次引发霉甘蔗中毒[45,46]。

霉甘蔗中毒首次报告于 1972 年，20 多年来波及河北、河南、山西、山东、内蒙、宁夏、天津市郊等地。潜伏期 10min～17h。中毒主要表现为中枢神经受损，包括眼球偏向凝视、抽搐时四肢强直、手呈鸡爪状等。重症病人死亡率高，或因遗留有类似脑炎的后遗症而丧失独立生活能力[47]。根据中毒样品，推算出 3-硝基丙酸对人类的中毒剂量为 12.5mg/kg[48]。在急性期治疗阶段，需加强脑血循环的对症治疗，以预防后遗症[49]。

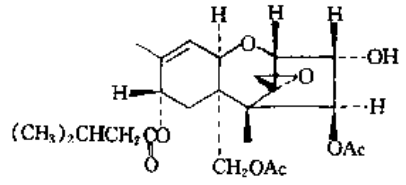
流行病学调查证明，霉甘蔗中毒主要发生于 2～3 月份。这是由于收割不久的甘蔗中约有 10%已为节菱孢侵染，而 3-硝基丙酸的含量随贮藏时间增加而增加。但南方甘蔗产区从无中毒的报告，因产地的甘蔗随割随卖，均不长期贮藏。因此，控制贮藏期是预防中毒的关键措施[48]。

3.2.6. 单端孢烯族化合物

主要由镰刀菌产生的单端孢烯族化合物（trichothecenes）是倍半萜烯类真菌毒素，种类很多。污染食品的单端孢烯族化合物均具有 12,13-环氧基单端孢-9-烯的结构特点，包括脱氧雪腐镰刀菌烯醇（deoxynivalenol，DON）（39）、雪腐镰刀菌烯醇（nivalenol，NIV）、二醋酸藨草镰刀菌烯醇（diacetoxyscirpenol，DAS）和 T-2 毒素（T-2 toxin）（40）等，其中以 DON 污染最为严重。在自然污染的样品中，单端孢烯族化合物常发生交叉污染现象。



(39)



(40)

DON 又称呕吐素（vomitoxin），广泛存在于赤霉病麦中，主要产生菌为禾谷镰刀菌（*F. graminearum*）。其对新生小白鼠的经口 LD_{50}为 46.0mg/kg[50]。潜伏期可短至 5min，一般为 10～30min。中毒症状有头痛、腹痛、恶心、呕吐、畏寒、胸闷、腹泻等。DON 是蛋白质合成抑制剂，主要作用是抑制肽链合成的终止，并对小白鼠体液免疫有影响。根据国内外对粮食及其制品中 DON 污染情况的调查，结果表明 DON 污染普遍。在污染率和污染

量方面，麦类均比玉米更为严重[51~53]。由于传统的制粉工艺不能有效地去除小麦中的DON，以致大部分毒素进入面粉中[53,54]。加拿大、美国、罗马尼亚和前苏联等国均有DON的限量标准或推荐值，中国正在制订限量标准。

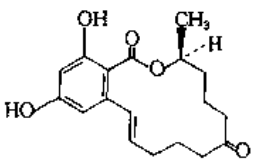
1931～1943年期间，在西伯利亚地区人群中曾发生食物中毒性白细胞缺乏症（alimentary toxic aleukia，ATA），主要症状为口腔、食管和胃坏疽性损伤，多器官包括脑、肺、心脏、肌肉和消化道广泛出血，极度白细胞减少，粒化白细胞缺乏，死亡率很高。患者淋巴结、胸腺和脾脏萎缩以及骨髓受破坏等病理变化类似辐射效果。经流行病学调查，发现中毒与食用在田间越冬的粮食有关。从越冬的粮食上分离到强毒性梨孢镰刀菌（*F. poae*）和拟枝孢镰刀菌（*F. sporotrichioides*），用它们的培养物喂猫，可重现类似ATA的症状和病理变化；并从拟枝孢镰刀菌培养液中检测到T-2毒素[55]。动物试验表明，T-2毒素对鸡胚心肌及关节软骨均产生明显的损伤作用，T-2毒素的水解产物T-2四醇（T-2 tetrol）对心肌也有损伤作用[56]。T-2毒素的产生菌有三线镰刀菌（*F. salani*）、拟枝孢镰刀菌和梨孢镰刀菌等。T-2毒素对大鼠、豚鼠和新生小鼠的经口LD_{50}分别为5.2、3.06和10.5mg/kg[48]。

从中国引起食物中毒的4份霉变粮食样品中分别检出T-2毒素，污染量范围为178.2～604.0μg/kg，同时还检测到了DON[57]。前苏联建立的T-2毒素限量标准为100μg/kg。

3.2.7. 玉米赤霉烯酮及其衍生物

玉米赤霉烯酮（zearalenone，ZEN）是由镰刀菌产生的非甾类雌激素型真菌毒素，产生菌很多。在中国主要有禾谷镰刀菌、木贼镰刀菌（*F. equiseti*）、大刀镰刀菌（*F. culmorum*）、燕麦镰刀菌（*F. avenaceum*）、半裸镰刀菌（*F. semitectum*）、紧密镰刀菌（*F. compactum*）和克地镰刀菌（*F. crookwellence*），其中以禾谷镰刀菌最为重要，占产生菌的80%以上[58]。

ZEN（**41**），分子式$C_{18}H_{22}O_5$，分子量318。ZEN几乎不溶于水，但溶于碱性水溶液，有236、274和316nm 3个特征性紫外吸收峰，在紫外光照射下呈蓝绿色荧光，但短波长下荧光强度明显高于长波长。对热稳定，在120℃加热4h未见变化。ZEN的6′-羟基化衍生物称玉米赤霉烯醇（zearalenol），若同时发生1′-2′双键饱和反应则得玉米赤霉醇（zearalanol），雌性激素活性更高。在天然受镰刀菌侵染的玉米中，玉米赤霉烯醇常与ZEN共存，只是含量很低，约为ZEN的3%[59]。



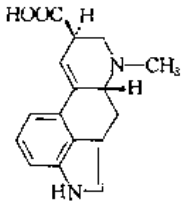
(41)

ZEN与其他真菌毒素不同，无表达其急性毒性的LD_{50}。它的毒性表现为雌激素过多症，作用方式与其他雌激素相似。在所有动物中，猪对ZEN最为敏感，饲料中0.1mg/kg的污染量即可能导致中毒。在人体内的代谢情况与啮齿动物有较大区别，而与猪更为相似，即先还原成具有更强雌激素活性的α-玉米赤霉烯醇，然后再降解[60]。另外，在人体内半衰期较长，与包括灵长目在内的实验动物相比，在人体中浓度要高许多倍[61]。由于对小白鼠存在显著阳性趋势的垂体腺瘤发生率，IARC将其列为2B类致癌物质[28]。

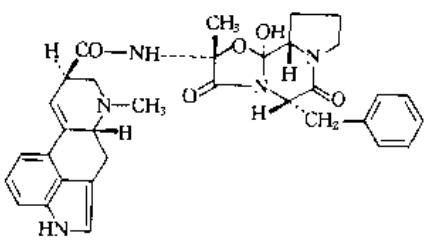
麦类、玉米和配合饲料污染ZEN的情况较为多见，此外高粱、芝麻、甜菜、青贮饲料、干草和啤酒等也有污染的可能性。ZEN常与DON发生交叉污染，这与禾谷镰刀菌是它们共同的主要产生菌有关。据报告，波多黎各数以千计儿童的早熟青春期变化可能与ZEN或其衍生物有关[62,63]。又有报告，污染ZEN的荞麦引起乳房肿大和月经不调[64]。有的国家将玉米赤霉醇制成弹丸剂作为牛和羊的生长促进剂使用，而欧洲共同体不允许使用任何激素型生长促进剂，包括玉米赤霉醇。

3.2.8. 麦角生物碱

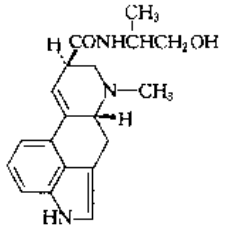
麦角是麦角菌（*Claviceps purpurea*）侵染黑麦或其他麦类等敏感谷物的子房后形成的菌核，外观细长而坚硬，似角形，表面紫黑色或灰紫色。禾本科牧草也可受其侵害。麦角中存在着40多种生物碱，它们是麦角酸（**42**）和异麦角酸的衍生物或棒麦角素型生物碱，都具有吲哚结构，如麦角胺（ergotamine）（**43**）、麦角新碱（ergometrine）（**44**）、麦角碱（ergotine）、麦角考宁（ergocornine）和田麦角碱（agroclavine）等。



(42)



(43)



(44)

麦角生物碱化学性质稳定，耐热。10 世纪末至 19 世纪之间，欧洲曾多次流行麦角中毒，死亡率很高。近代，虽已很少在人类中流行此类中毒，但 1951 年在法国、1976 年在印度和 1977～1978 年在埃塞俄比亚还有中毒发生[65]。麦角中毒的临床症状分坏疽型、痉挛型和幻觉型 3 种类型，幻觉型通常与前 2 种类型并发。坏疽型病变发生在末梢组织，最初手、足有疼痛感，随着四肢感觉减退变麻、萎缩而变黑紫色，最后在关节处断落。痉挛型中毒具有神经系统症状，如蚁走感等，严重者发生全身性强直痉挛、周期性昏睡，脑和脊柱受到损伤，并且常常导致永久性的神经损伤。

当谷物或面粉中含有 0.5%的麦角时，动物摄入后就可能出现中毒症状；若混入 7%的麦角即可致死。加拿大、美国、前苏联等国对谷物中麦角含量有限量标准，范围为 0.1%～0.3%。

有些麦角生物碱在小剂量时具有药用价值，已在临床上应用。如马来酸麦角新碱能选择性地兴奋子宫平滑肌，可用于产后出血、促使子宫复旧和预防产后并发症等[66]；酒石酸麦角胺具有明显的血管收缩作用，能使颅外动脉和小动脉搏动幅度减小，故可用于治疗偏头痛等。内层含酒石酸麦角胺、外层含咖啡因的双层压制片，则成为目前临床治疗血管扩张性头痛的首选药物[67]。

3.3.　藻类毒素

双鞭甲藻（dinoflagellates）为主要的浮游藻类之一，也是海洋动物的主要饵料。在一定的环境条件下，某些甲藻因生长迅速而形成藻花（bloom），当藻量达到 1×10^6/L 以上时，海水被染成红色，这种现象称之为“赤潮”。在 2500 余种甲藻中，有 20～30 种是有毒的。平时可食的贝类（蛤、贻贝、牡蛎和扇贝等）和草食性鱼类摄入有毒甲藻后自身并不中毒，却在体内吸收或富集藻类毒素（phycotoxins）。肉食性鱼类可因捕食毒化的草食性鱼类而染毒。人误食这些染毒的贝类或鱼类后，毒素被迅速释放而引起中毒。

许多国家的沿海地区均有藻类毒素引起的中毒报告，其中最多见的有鱼肉毒中毒（ciguatera）、麻痹性贝类中毒（paralytaic shellfish poisoning，PSP）、腹泻性贝类中毒（diarrheic shellfish poisoning，DSP）等，此外还有神经性贝类中毒（neurotoxic shellfish poisoning，NSP）。表 1 摘要地列出了有关的产毒藻类和藻类毒素。这些中毒具有明显的地域性和季节性。中国浙江沿海地区多次发生因食用织纹螺（*Nassarius*）而引起中毒，江苏连云港市发生食用泥螺和荔枝螺而引起中毒。根据流行病学调查、临床表现及动物毒性试验表明，引起中毒的织纹螺、泥螺和荔枝螺含有强烈的神经毒素，临床上酷似 PSP，由此提示中国沿海有 PSP 存在的可能[68,69]。

3.3.1.　引起鱼肉毒中毒的藻类毒素[70]

在海产品引起的中毒症中，鱼肉毒中毒是最多见的，全世界每年可达 5 万例左右。能引起中毒的鱼类涉及舒科（*Sphyraenidae*）、刺尾鱼科（*Acanthuridae*）、海鳝科（*Gymnothorax*）、鲷科（*Monotaxis*）和鮨科（*Serranidae*）等几十种鱼。引起鱼肉毒中毒的藻类毒素已知有 4 种，即西加毒素（CTX）、刺尾鱼毒素（MTX）、鹦嘴鱼毒素和大田软海绵酸（okadaic acid），它们都是具有高度吸湿性的神经毒化合物，在天然污染中以前 2 种为主。

表 1　藻类毒素及其引发的中毒症

中毒症名称	产毒藻类	藻　类　毒　素	主要中毒发生地区
鱼肉毒中毒(ciguatera)	岗比甲藻、原甲藻、前沟藻等	西加毒素(ciguatoxin,CTX) 刺尾鱼毒素(maitotoxin,MTX) 鹦嘴鱼毒素(scaitoxin) 大田软海绵酸(okadaic acid)	美国、加拿大、法国、日本、法属波利尼西亚、维尔京群岛、中国等
麻痹性贝类中毒(PSP)	膝沟藻、原膝沟藻、旋沟藻、裸甲藻、束丝藻、叉珊藻等	石房蛤毒素(saxitoxins,STX) 膝沟藻毒素(gonyautoxins,GTX)	美国、加拿大、日本、危地马拉、德国、挪威、瑞典等
腹泻性贝类中毒(DSP)	鳍藻、原甲藻等	大田软海绵酸(okadaic acid) 鳍藻毒素(dinophysis toxins,DTX) pectenotoxins(PTX) yessotoxin(YTX)	日本、韩国、西班牙、瑞典、挪威等
神经性贝类中毒(NSP)	短裸甲藻	短裸甲藻毒素(brevetoxins,BTX)	美国

CTX 分子式 $C_{60}H_{83}O_{18}$，分子量 1096，为聚醚类化合物。分子中含 13 个醚环、6 个羟基、5 个烯键和 5 个甲基，但具体结构式尚未确定。CTX 主要分布在鱼肉、内脏和生殖腺内，在低浓度下对胆碱酯酶有强烈又不可逆的抑制作用，在高浓度下则表现为对心脏的毒害作用。

MTX 分子式 $C_{160}H_{225}O_{74}S_2$，分子量 3401。在已知的藻类毒素中，它的毒性是最强的，对小鼠的经口 LD_{50} 仅为 0.13μg/kg。MTX 具有 Ca^{2+} 通道活化剂的作用，可增强兴奋组织细胞膜的 Ca^{2+} 的通透性。

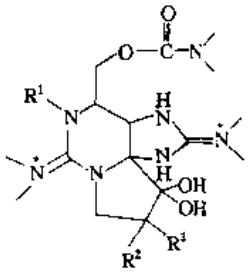
鱼肉毒中毒的潜伏期大多短于 12h，可出现消化道、神经、心血管和运动系统的中毒症状，如恶心、呕吐、腹泻、腹痛、对温度的感觉反常、头痛、肌痛和关节痛等。

3.3.2. 引起麻痹性贝类中毒的藻类毒素

麻痹性贝类中毒(PSP)广泛存在于热带和亚热带沿海地区。与之相关的藻类毒素有石房蛤毒素(STX)(45)、新石房蛤毒素(N-STX)(46)和膝沟藻毒素(GTX)，以 STX 为主。

STX 为毒性很高的神经毒素，分子中含有的三环二胍基结构是非常少见的，高亲水性的四嘌呤碱基和两个胍基以及 C-12 上的水合酮基均为毒性必须部位。STX 亲水性强，在酸性条件下稳定，遇碱则易降解，对热稳定，不受消化酶作用，易为胃肠道吸收。STX 与位于可兴奋组织中的钠通道具有很高的亲和力，能阻塞动作电位的产生，从而阻断神经和骨骼肌肉细胞中神经冲动的传导。

GTX 共有 8 个组分，分别称为 GTX-Ⅰ～GTX-Ⅷ[47)～(50]。GTX 不如 STX 稳定，经酸处理可转化为 STX。N-STX 也容易反应生成 STX。



	R^1	R^2	R^3
(45) STX（石房蛤毒素）	H	H	H
(46) N-STX（新石房蛤毒素）	OH	H	H
(47) GTX-Ⅰ（膝沟藻毒素-Ⅰ）	OH	H	OSO_3^-
(48) GTX Ⅱ（膝沟藻毒素-Ⅱ）	H	H	OSO_3^-
(49) GTX-Ⅲ（膝沟藻毒素-Ⅲ）	H	OSO_3	H
(50) GTX-Ⅳ（膝沟藻毒素-Ⅳ）	OH	OSO_3	H

PSP 毒素的毒力也用小鼠单位（MU）表示，但定义为相当于使 1 只重 20g 的小鼠在 15min 死亡的毒素重量。当小鼠体重和死亡时间不同时，均需按照小鼠重量修正表和 Sommer 氏表予以换算。如果 100g 贝肉中含有 80μg 以上的毒素时，即被认为对人体有害[7]。STX 纯品的毒力是 5500MU/mg。对人的口服致死量为 0.54～0.9mg。PSP 毒素与位于可兴奋组织中的钠通道具有很高的亲和力，与 TTX 相似，能阻断动作电位的产生。

PSP 的潜伏期大多为30min 至3h。症状包括感觉异常；舌头、嘴唇和脸上有灼烧和刺痛感，逐渐发展到颈部和四肢末端，然后变成麻木和运动共济失调，危重病人以呼吸肌麻痹为主，甚至导致停止呼吸。死亡率5%～18%。

3.3.3. 引起腹泻性贝类中毒的藻类毒素

腹泻性贝类中毒（DSP）在早期曾称为脂溶性贝毒，主要与食用紫贻贝、海扇、扇贝和锦蛤等贝类有关。引起中毒的藻类毒素有大田软海绵酸、鳍藻毒素（DTX）、*yessotoxin*（YTX）和 *pectenotoxins*（PTX），它们都是聚醚类化合物。

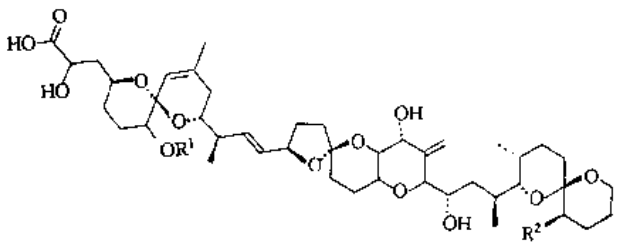
大田软海绵酸（51），分子式 $C_{44}H_{68}O_{13}$，分子量 804，是聚醚结构的二十八碳的脂肪酸。DTX 是大田软海绵酸的衍生物，共有 3 个组分，DTX-1（52）是 35-(*S*)-甲基大田软海绵酸，DTX-3 见（53）。PTX［（54）～（57）］分子中有四十碳主链、三十三碳内酯环以及二氧杂二环的新型结构。YTX（58）毒性大，可能占所有测定过毒性的聚醚类化合物的首位。

DSP 引起的中毒主要为胃肠道症状，包括腹泻、恶心、痉挛、寒战和衰弱等，病程从数小时至 3 天不等，虽无致死报告，但中毒发生的地域广，而且严重损害健康。

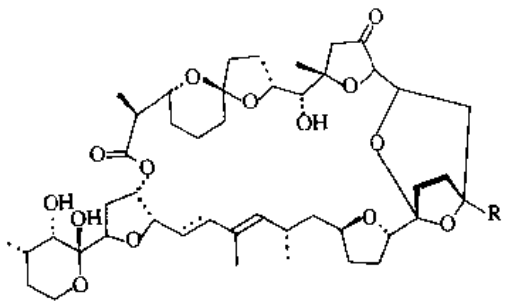
3.3.4. 引起神经性贝类中毒的藻类毒素

短裸甲藻毒素（BTX）可致神经性贝类中毒（NSP），目前已分离到 6 种组分，即 BTX-A、BTX-B、BTX-C 和 GB-4、GB-5、GB-6，以 BTX-B（59）为主。除 GB-4 为一新型含磷毒素外，其他均为聚醚类化合物。

BTX 引起的中毒症潜伏期 30～60min，主要症状有眩晕、肢端麻刺感、瞳孔扩张、冷热颠倒、颅神经机能障碍和胃肠道紊乱等。摄入高量 BTX 时，可出现心律失常



	R^1	R^2
(51) 大田软海绵酸	H	H
(52) DTX-1（鳍藻毒素-1）	H	Me
(53) DTX-3（鳍藻毒素-3）	Acyl	Me



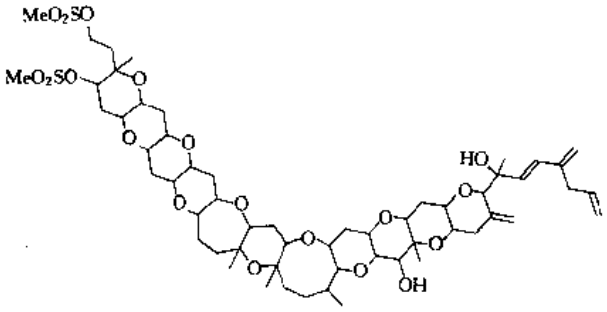
R

(54) PTX-1　CH_2OH

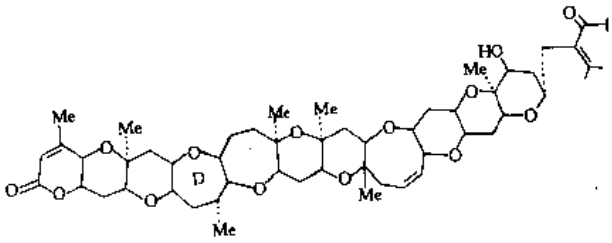
(55) PTX-2　CH_3

(56) PTX 3　CHO

(57) PTX-6　COOH



(58)



(59)

和急性呼吸暂停。BTX 能与靠近钠通道的可兴奋膜相结合，活化处于静息电位的钠通道。BTX 还有细胞毒。

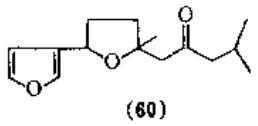
3.4. 甘薯毒素

甘薯（又称白薯、番薯、山芋、地瓜等）在储藏过程中，受甘薯长喙壳（*Ceratocystis fimbriata*）侵染或其他非特异性胁迫因子的刺激，激发保卫机制而产生植物保卫素（phytoalexins），如甘薯黑斑霉酮（ipomeamarone）和甘薯黑斑霉二酮（pomeanine）等甘薯毒素（sweet potato toxins），而茄病镰刀菌（*F. solani*）的侵染还可能具有催化作用，即将甘薯的某些植物保卫素转化为 4-薯酮（4-ipomeanol）等毒素[72]。这些甘薯毒素存在于变得又硬又苦的黑褐色甘薯斑块中，即甘薯黑斑病，可引起人畜中毒。

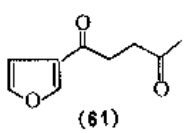
甘薯毒素都是 C-3 上有取代基的呋喃衍生物，它们的分子式、化学结构式和小鼠的 LD_{50} 见表 2。甘薯黑斑霉酮和甘薯醇（ipomeamaronol）具肝毒，而 1-薯醇、4-薯醇、1,4-薯二醇和甘薯二酮均具肺毒。甘薯毒素耐热，因此，食入黑斑病甘薯，不论是生食、熟食还是薯干或制成的淀粉，均可引起中毒。

表 2　甘薯毒素的分子式、结构式和毒性

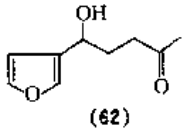
甘薯毒素名称	分子式	结构式编号	LD_{50}（小鼠）mg/kg	
			经口	注射
甘薯黑斑霉酮	$C_{15}H_{22}O_3$	(60)		230
甘薯黑斑霉二酮	$C_9H_{10}O_3$	(61)	26	25
1-薯醇	$C_8H_{12}O_3$	(62)	79	49
4-薯醇	$C_9H_{12}O_3$	(63)	38	36
1,4-薯二醇	$C_9H_{14}O_3$	(64)	104	67



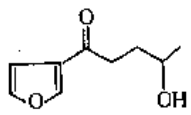
(60)



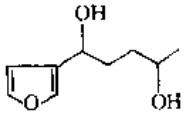
(61)



(62)



(63)



(64)

甘薯毒素能引起肝脏病变或非典型间质性肺炎。潜伏期较长，大多为 10～30 天，但也有短至 24h 内的。轻度中毒时有头晕、头痛、恶心、呕吐、腹痛、腹泻等症状；重度中毒者除上述症状外还有呼吸困难、肺部湿罗音、黄疸、肝大、进行性贫血等，甚至瘫痪及死亡。

黄牛、水牛和乳牛摄食黑疤病甘薯后发生严重的呼吸困难，表现为急性肺水肿和间质性肺气肿。

4. 农　药

见食品污染。

5. 有毒金属

见食品污染。

6. 维生素

维生素是人体所必需的一类重要有机营养素，按其性质可分为两大类，即水溶性维生素和脂溶性维生素。维

生素缺乏会引起机体一系列不良反应和疾病，所以人类除了从普通食物中摄取外，有时还通过强化食品或医药制剂予以补充。近年来，维生素强化食品日益增多，对解决某些人群维生素不足起到良好的作用。

但是，如果过量摄入维生素也会出现维生素过多症，对健康造成危害。尤其是脂溶性维生素，容易在体内蓄积，所以比水溶性维生素更易引起维生素过多症。在脂溶性维生素中，维生素E和维生素K相对而言较为安全。

6.1. 脂溶性维生素

6.1.1. 维生素A（视黄醇）

当维生素A缺乏时，可出现暗适应能力降低及夜盲症等。但长期过量摄入，可因排泄效率低，在体内蓄积而引起维生素A过多症，其主要症状有食欲不振、头发稀疏、长骨末端外周部分疼痛、肢端动作受限制、腹泻、肝脾肿大和皮肤搔痒等。成人长期每日摄入50000IU（15mg），或婴儿每日摄入18500IU（5.55mg）时，在12周内可出现上述症状。成人摄入（2～5）$\times10^4$IU（0.6～1.5g），或婴儿摄入（7.5～20）$\times10^4$IU（22.5～60mg）时，则可发生急性中毒。普通膳食不会引起维生素A过多症，中毒的发生通常是因过量摄入维生素制剂或吃了某些野生动物的肝脏而引起。

6.1.2. 维生素D

维生素D缺乏引起儿童佝偻病和成人骨质疏松症，但过量摄入也会发生维生素D过多症。人体皮肤中含有7-脱氢胆固醇，受日光照射可转变为维生素D_3（胆钙化醇），而人与人之间对维生素D的耐受性差异又较大，因此，要从临床上证实维生素D的毒性比较困难。但是一般来说，超过2000IU/d摄入量已可导致血钙过多，使钙沉积到软组织（心脏、血管、肺和肾小管等）中。维生素D过多的主要症状有厌食、恶心、呕吐、腹泻、头痛、多尿、烦渴，血清中钙、磷增高，尿中钙、磷也相应增高等，并可能出现高血压和肾功能减退症状，但停止维生素D的供应后可很快恢复正常。新生婴儿过多摄入维生素D则可发生血钙过多综合症，出现心脏主动脉瓣变窄，面部外观独特和精神发育迟缓等。

6.2. 水溶性维生素

水溶性维生素排泄效率高，不易在体内蓄积，因此具有较大的安全性。但是，并不等于可以随意增加摄入量。烟酸摄入量达到推荐每日允许量（RDA）的10～30倍时，可以引起脸红、头痛、恶心和血清胆固醇降低，并发血糖增高。过量叶酸也可引起中毒，成年人中毒剂量约为400mg/d，婴儿仅为20mg/d左右。一般来说，人体对维生素C的耐受量较高。但是，超过8g/d时可出现恶心、腹泻和血浆中胆固醇升高等症状，并因尿中草酸和尿酸含量升高，增加了形成肾和膀胱结石的潜在危险。

7. 氯化钠

氯化钠以可溶性状态存在于食品中，是一种必需的膳食成分，具有维持人体体液渗透压、适宜的酸-碱平衡和激活某些酶等重要功能，并能改善食品风味。

按照《每日膳食中微量元素和电解质的安全和适宜的摄入量》，成年人每日仅需钠1.1～3.3g，即氯化钠2.8～8.4g[73]。过量摄入氯化钠会增加体液潴留而引起水肿。而流行病学调查结果则表明，钠的摄入量与高血压呈正相关，如果高血压患者严格限制钠的摄入量，往往有利于血压的下降。中国膳食中盐的用量较多，为了有利于预防高血压，每人每日食用量不宜超过10g[74]。

参考文献

[1] D. M. Hegsted 等编，侯祥川等译，《现代营养学知识》，第4版，356页，人民卫生出版社，北京，1983年。

[2] 叶世柏主编，《化学性食物中毒与检验》，201页，北京大学出版社，北京，1989年。

[3] 陈远聪、袁士龙主编，《毒素的研究和利用》，6页，科学出版社，北京，1988年。

[4] 王茂起等，卫生研究，**25**(3)，173(1996)。

[5] 毛勇慧等，卫生研究，**18**(6)，40(1989)。

[6] 尹炎湖主编，《饲料毒物学附毒物分析》，89页，农业出版社，北京，1992年。

[7] 同[6]，75页。

[8] 王才根等，卫生研究，**23**(1)，49(1994)。

[9] 同[1]，349页。

[10] 中国科学院微生物研究所真菌组编著，《毒蘑菇》，第2版，科学出版社，北京，1988年。

[11] Wieland, T. et al., "The Toxic Peptides of *Amanita* Species", in Kadis, S. et al. (eds), "Microbial Toxins", vol. Ⅶ, p. 249, Academic Press, Inc., New York, 1972.

[12] Benedict, R. G., "Mushroom Toxins Other than *Amanita*", in Kadis, S. et al. (eds), "Microbial Toxins", vol. Ⅶ, p. 281, Academic Press, Inc., New York, 1972.

[13] 卯晓岚，"毒蘑菇中毒及其鉴定"，载于《食品卫生检验方法注解·微生物学部分》（孟昭赫主编），542页，人民卫生出版社，北京，1990年。

[14] 穆源浦等，卫生研究，**21**(3)，151(1992)。

[15] 侯正宗，中华预防医学杂志，**17**(5)，310(1983)。

[16] 罗海波等主编，《细菌毒素研究进展》，279页，人民卫生出版社，北京，1983年。

[17] 同[15]，**14**(1)，36(1980)。

[18] 孙永辉，中华预防医学杂志，**26**(5)，318(1992)。

[19] 赵清卢等，卫生研究，**19**(1)，38(1990)。

[20] 冬兰、张淑珍、齐晓飞，中华预防医学杂志，**26**(4)，253(1992)。

[21] Buckle, K. A. , *J. Appl. Bacteriol*, **68**, 571(1990).
[22] 刘秀梅，中华预防医学杂志，**29**(5)，305(1995)。
[23] 刘秀梅等，中华预防医学杂志，**27**(4)，227(1993)。
[24] *Mycotoxicology Newsletter*, **7**(2), 3(1996).
[25] 孟昭赫，"常见真菌及其毒素对食品的污染"，载于《食品卫生检验方法注解·微生物学部分》(孟昭赫主编)，433页，人民卫生出版社，北京，1990 年。
[26] 刘兴玢等，卫生研究，**21**(5)，251(1992)。
[27] Wagan, G. N. et al. , "Molecular and Cellular Events with Aflatoxin-Indured Hepatocarcinogenesis", in "Abstracts of IUPAC Seventh International Symposium on Mycotoxins and Phycotoxins", p. 1, Tokyo, Japan, August 16~19, 1988.
[28] 同[24]，**3**(3)，3(1992)。
[29] Alpert, M. E. et al. , *Cancer*, **28**, 253(1971).
[30] Peers, F. G. et al. , *Ann. Nutr. Aliment.*, **31**, 1005 (1977).
[31] UNDP and WHO, "Environmental Health Criteria 11: Mycotoxins", p. 68, the World Health Organization, Geneva, 1979.
[32] 涂文升等，中华预防医学杂志，**27**(4)，218(1993)。
[33] 李文广等，中华肿瘤杂志，**5**(1)，48(1983)。
[34] 李铭新等，中国科学，**4**，402(1979)。
[35] 俞顺章等，中华预防医学杂志，**26**(3)，162(1992)。
[36] 张汝麟等，中华医学杂志，**62**(4)，203(1982)。
[37] 楼建龙等，卫生研究，**24**(1)，28(1995)。
[38] 田禾菁等，中华预防医学杂志，**29**(5)，276(1995)。
[39] 阳传和等，卫生研究，21(5)，258(1992)。
[40] 魏润蕴，中国食品卫生杂志，**5**(3)，36(1993)。
[41] WHO, "Technical Report Series 806 · 37th Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives", Geneva, 1991.
[42] 李秀芳等，卫生研究，**21**(6)，306(1992)。
[43] 贺玉梅等，卫生研究，**22**(3)，173(1993)。
[44] 刘勇等，卫生研究，**20**(4)，35(1991)。
[45] 刘兴玢等，真菌学报，7(4)，221(1988)。
[46] 胡文娟等，中华预防医学杂志，**20**(6)，321(1986)。
[47] 同[26]，**13**(5)，24(1984)。
[48] 同[26]，**22**(1)，31(1993)。
[49] 何凤生等，中华医学杂志，**67**(7)，395(1987)。
[50] Ueno, Y. , "Trichothecenes", p. 136, Kodansha Ltd. , Tokyo, 1983.
[51] UNDP and WHO, "Environmental Health Criteria 105: Selected Mycotoxins", p. 93, the World Health Organization, Geneva, 1990.
[52] 罗雪云等，中国食品卫生杂志，1(1)，42(1989)。
[53] 陆刚等，中国食品卫生杂志，**3**(3)，1(1991)。
[54] Lee, U. S. et al. , *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 126(1987).
[55] Mirocha, C. J. et al. , *Appl. Microbiol.*, **26**, 719(1973).
[56] 彭双清等，中华预防医学杂志，**30**(3)，141(1996)。
[57] 计融等，单克隆抗体通讯，**8**(2)，14(1992)。
[58] 宋彤霞等，真菌学报，**10**(2)，141(1991)。
[59] Mirocha, C. J. et al. , "Chemistry and Biological Activity of *Fusarium roseum* Mycotoxins", in Lacey, J. , "Trichothecenes and Other Mycotoxins", p. 294, John Wiley & Sons, Inc. , Chichester, 1985.
[60] Farnworth, E. R. , Trenholm, H. L. , *Can. J. Anim. Sci.*, **63**, 967(1983).
[61] Migdalof, B. H. , *Xenobiotica*, **13**(4), 209(1983).
[62] Saenz, D. E. , Rodriguez, C. A. et al. , *N. Engl. Med.*, **310** (26), 1741(1984).
[63] Saenz, D. E. , Rodriguez, C. A. et al. , *J. Pediatrics*, 107 (3), 393(1985).
[64] 张永红等，中华预防医学杂志，**29**(5)，273(1995)。
[65] Marasas, W. F. O. , Nelson, P. E. , "Mycotoxicology", p. 19, The Pennsylvania State University Press, Univerity Park, 1987.
[66] 《中国药物大全》编委会，《中国药物大全》，250 页，人民卫生出版社，北京，1991 年。
[67] 同[66]，53 页。
[68] 符锡春，中华预防医学杂志，**16**(3)，140(1982)。
[69] 赵文彬等，中华预防医学杂志，**27**(4)，255(1993)。
[70] Miller, D. M. , "Ciguatera Seafood Toxins", CRC Press, Florida, 1991.
[71] Helrich, K. , "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", 15th ed. , vol. 2, p. 881, the Association of Official Analytical Chemists, Inc. , Arlington, 1990.
[72] 同[65]，p. 73.
[73] "推荐的每日膳食中营养素供给量的说明"，营养学报，**12** (1)，1(1990)。
[74] "我国的膳食指南"，营养学报，**12**(1)，10(1990)。

基本参考文献

1. 陈炳卿主编，《营养与食品卫生学》，第 3 版，人民卫生出版社，北京，1994 年。
2. 江伟询等主编，《营养与食品卫生学》，北京医科大学·中国协和医科大学联合出版社，北京，1992 年。
3. 郑鹏然等主编，《食品卫生工作手册》，人民卫生出版社，北京，1985 年。
4. 史鹏达编著，《食物中毒》，广东科技出版社，广州，1989 年。
5. H. D. 格莱翰著，黄伟坤译，《食品安全性》，第 2 版，轻工业出版社，北京，1987 年。
6. R. 费兰多著，夏金池等译，《食品中的有害物质》，中国轻工业出版社，北京，1992 年。
7. 韦君伶等，《常见食物中毒及预防》，四川科学技术出版社，成都，1988 年。
8. Enswinoger, A. H. et al. , "Foods & Natrition Encyclopedia", Pegus Presa, Califonia, 1983.
9. Miller, K. , "Toxicological Aspects of Food", Elsevier Applied Science Publishers, Ltd. , London, 1987.

10. Poland, A. E., "Microbial Toxins in Food and Feed", Plenum Press, New York, 1990.
11. Amdur, M. O. et al., "Casarett and Doull's Toxicology", 4th ed., Pergamon Press, Inc., New York, 1991.
12. "Mycotoxins —— Economic and Heath Risks", Task Force Report, No. 116, Council for Agricultural Science and Technology, USA, 1989.
13. Van Egmond, H. P., "Current Limits and Regulations on Mycotoxins", Joint FAO/WHO/UNEP, Second International Conference on Mycotoxins, Bangkok, Thailand, September 28 to October 3, 1987.

shipin jiagong

食品加工 Food Processing

尹宗伦 中国食品发酵工业研究所

1. **概述** …… 811
2. **起源和发展** …… 811
2.1. 传统的食品加工 …… 811
2.2. 食品科学 …… 812
2.2.1. 食品化学 …… 812
2.2.2. 食品微生物学 …… 815
2.2.3. 食品生物化学 …… 815
2.3. 食品工艺学 …… 816
2.4. 食品工程学 …… 816
2.5. 食品过程工程学 …… 817
3. **食品加工的单元操作和制程** …… 817
3.1. 旨在保藏的单元操作 …… 817
3.2. 旨在分离的单元操作 …… 817
3.3. 旨在组合的单元操作 …… 818
3.4. 加工制程 …… 818
4. **热处理** …… 818
4.1. 食品干燥 …… 818
4.2. 食品杀菌 …… 818
4.2.1. 包装食品的杀菌 …… 819
4.2.2. 无菌包装技术 …… 819
5. **冷处理** …… 819
5.1. 食品冷冻方法和设备 …… 820
5.2. 在其他单元操作中的应用 …… 820
6. **新兴的分离单元操作** …… 820
6.1. 膜分离技术 …… 820
6.2. 超临界萃取技术 …… 821
7. **新兴的组合技术** …… 821
7.1. 挤压技术 …… 821
7.2. 微胶囊化技术 …… 822
8. **展望** …… 822
参考文献 …… 822
基本参考文献 …… 823

1. 概 述

食品工业通过各种各样的科学技术处理，将农业生产提供的原料变成各种各样的食品工业产品，最终提供给消费者，以满足各种各样随社会发展而不断变化着的饮食消费需求。食品工业的这些科学技术处理过程，传统上称为食品加工。

以前，为了便于保藏、流通，人们将农产食物原料作初步的加工。其后，为了适应饮食生活，又作进一步的加工。经过不同深度加工的工业食品基本上保持了农产食物原料的主体天然组分和性质，其加工主要表现在物理变化方面，有些化学变化也只是由于内在组分的相互作用，这是“加工”(processing) 的本义。但是，现代食品工业应用的科学技术处理，随着饮食生活需求的演变，日益超越“加工”的意义，而更具有“制造”(manufacturing) 的意义，通过将原料分离、组合，以至外加非天然的化学添加剂，导入外源的化学反应的作用等等，制成预期的食品工业产品，从外观到内在组分和性质可完全不同于原料。所以，广义的食品加工应当包含食品制造 (food manufacture)。

过去曾有将食品工业列为化学工业的范围。这是因为，一方面，无论是农业食物原料还是食品工业产品都是由化学组分组成的，这些化学组分赋予特征的理化性质和生理功能；另一方面，由于基本原理相同，食品加工大量应用了化学工业先期成熟的单元操作。现代的工业分类已不再循此，但食品加工与化学、化工确实存在非常密切的关系，化学、化工的发展促进了食品加工的发展。当然，食品加工的发展也对化学、化工的发展有积极的影响。

2. 起源和发展

2.1. 传统的食品加工[1~3]

现代考古学的不断发现以及对某些地区、某些民族

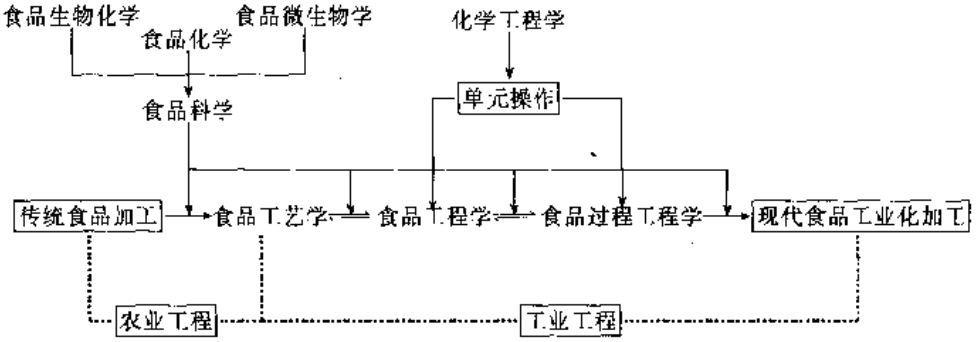


图1 食品加工的发展

生活习俗沿用的古老传统技艺的探源，有足够的证据说明，人类在史前时代以至远古的原始时代，就有食品加工。

人类的生存发展离不开饮食。原始人类为应付自然灾害带来的饥荒，面临将获取的自然食物进行保藏的问题。他们从生活实践经验中逐步掌握各种保藏方法，这就是食品加工的起源。譬如，通过日晒、风干等自然条件将食物干制得以保藏，干制可能是最早的食物保藏手段[4]。同样，也利用自然冷冻条件来保藏食物。而在“煮海为盐”以后，则用盐腌保藏食物。

当人类能支配火的运用，从“茹毛饮血”过渡到熟食时，食品加工就有了一个划时代的飞跃，为不断改善饮食质量而不断发展的烹饪技艺使食品加工从原始保藏的领域深入到另一个更高要求的领域，也使人类进入了饮食文明的时代。

显然，这些食品加工的手段和方法都是从反复的实践中总结、完善积成的，相当长的时期中只知其然而不知其所以然。其传播也往往依靠口授、身教，带有直观经验的特点，以至形成各种流派，更具有艺术的色彩，因此可称之为技艺，而不同于现今所谓的纯正的技术。

随着人类社会进入商品社会，一些食品加工技艺在满足社会单元主要是家庭的需要以后，开始专业化，建立手工业作坊，参与商品交换，进行食物贸易。饮食生活的社会化、食物贸易的扩展又推动这些手工业作坊向不断加大规模的专业化工厂发展，形成了早期的食品工业。

早期的食品工业，由于缺乏科学的基础和科学的先导，和从家庭到手工业作坊只是“厨房的放大”一样，从手工业作坊到不同规模的工厂也只是原型规模的放大。这种状况一直延续到19世纪末，随着化学、微生物学的发展，有了对食品的组分及其在加工过程中的变化等食品科学知识，开始有了转机。20世纪初，在工业发达的国家，传统的食品加工技艺经过科学的总结和改进提升为推陈出新的完善的食品工艺，再经科学的食品工程设计，创建了一些完全新型（不再是原型规模的放大）的工厂，初步跨入现代食品工业的进程。但是与一些一开始就有科学基础并以科学理论为先导的近代工业，如近代化学工业相比，其发展还是缓慢的。现代食品工业的迅速发展是20世纪40～50年代以后的事。

为以经验为主所局限，远古的一些传统食品加工流传了漫长的几千年，几乎所有现代的食品加工、制造都可以从长期存在的传统食品加工技艺中找到渊源[5]。另一方面，也有一些传统食品加工技艺没有摆脱经验的局限，至今还在某些地区沿用[6]。有些食品行业的加工、制造的某些操作尚更多依靠经验，并没有科学的阐明为依据，就难以实现现代工业化，依然远不及后起的近代工业。

传统食品加工到现代食品工业化加工的历程如图1所示[5]。

2.2. 食品科学[3]

使在久远的漫长历史中靠经验缓慢延续的传统食品加工技艺在近数十年间迅速发展现代食品工业化加工技术，得以如近代工业那样，有了一些科学理论基础，并以科学理论为先导，应当归功于食品科学的形成和发展，其中食品化学、食品微生物学、食品生物化学是主要的学科。

2.2.1. 食品化学[7]

1780～1850年期间，一些著名的化学家取得的重要发现有不少是和食品直接或间接相关的，诸如从食物中分离出各种组分进行化学鉴定，研究它们的相关特性和所涉及的化学反应等。为了制止食品掺假的非法活动，又促使化学家更加重视了解食物的天然组分和特性，并进一步研究常被作掺杂物使用的化学制品和检测它们的手段，食品化学在欧洲开始占重要地位。1847年，化学家Tustus Von Liebig出版了《食品化学的研究》(Researches on the Chemistry of Food)一书，这是第一本食品化学方面的专著。由此，食品化学得到更快发展，以至形成一门独立的学科，成为食品科学的基础学科。

食品化学是研究食品的组成、特性及其产生的化学变化的科学。

2.2.1.1. 食品的组成　20世纪前半期，食品化学就揭示了天然食物中主要的含量较多的组分，其后随着科学的进步，不断发现新的含量较少的组分。

(1) 水分　水分是生物性食物中广泛存在的最基本的组分。水果、蔬菜所含水分在90%以上，牛乳所含水分在80%以上，比较干燥的谷类、豆类亦在10%以上。加工食品都会含有不同程度的水分。水分按存在形态的不同，可分为自由水和结合水，前者游离存在于食物细胞组织之间，易于分离；后者则与食物的其他组分如蛋白质、糖质等以氢键结合，共同构成组织物质，不易分离。

(2) 蛋白质　蛋白质是生物性食物三大基本组分(即蛋白质、糖质、脂质)之一，作为生命起源的蛋白质占活细胞干物质的50%。蛋白质是相当数量(通常是50～60个以上)的氨基酸以肽键(—CO—NH—)连接的大分子聚合物(另见蛋白质)。全由氨基酸组成的均一的多肽聚合物归为单纯蛋白质，如球蛋白、谷蛋白、精蛋白、硬蛋白、醇溶蛋白、组织蛋白等，单纯蛋白质水解后只生成氨基酸。单纯蛋白质与非蛋白质的辅基结合而成的蛋白质归为结合蛋白质，如核蛋白、糖蛋白、磷蛋白、色蛋白、脂蛋白、黄素蛋白、类叶红素蛋白、激素蛋白、金属蛋白等。天然食物蛋白质在物理、化学或酶的作用下，可分步形成不同级别的衍生蛋白质。最初的一级衍生蛋白质为各类变性蛋白。一级衍生蛋白质进一步分解为蛋白质与氨基酸之间的中间产物，归为二级衍生蛋白质，如胨、胨、肽等。

(3) 糖质　糖质是生物性食物三大基本组分的另一组分。它在植物中占干物质的50%～80%，在动物中含量较少。糖质皆由碳、氢、氧组成，其中氢氧比恰和水的氢氧比相同，故常称作碳水化合物，但这一称呼并不确切(另见碳水化合物)。糖质是可使食物呈甜味的组分，且与化学基团相关，故而得名。糖质包括多羟基醛类、多羟基酮类以及能水解成这些醛类、酮类的化合物。糖质一般可分为单糖、寡糖、多糖三大类。顾名思义，单糖为糖质水解后所成最简单的单体糖类，即$C_n(H_2O)_n$；寡糖为n个单糖失去$n-1$个水结合成的配糖化合物，n代表2～10个相同或不相同的单糖，与多糖比个数相应较少，乃称为寡糖；多糖则为10个以上单糖通过缩水以糖苷键聚合的高聚糖化合物，植物性食物中最广泛存在的淀粉、纤维素即属于多糖，淀粉是植物体的贮存物质，纤维素是植物体的结构物质。除3类糖质外，还有很多糖质衍生物，包括糖质和其他非糖质配基缩水结合的配糖类，糖质的还原产物、氧化产物以及与蛋白质、脂质结合的化合物等。

(4) 脂质　脂质是生物性食物三大基本组分中的又一组分。按其化学组成，也可分成3类，即单脂质类、复合脂质类和衍生脂质类。单脂质类为脂肪酸和醇类化合成的酯类，属中性脂质，包括在20℃时呈液体的油类(脂肪酸甘油酯)、呈固体的脂类(也是脂肪酸甘油酯)以及由脂肪酸与甘油以外的高级醇化合成酯的蜡类。复合脂质类为脂肪酸醇类以及其他基团化合成的酯类化合物，包括含磷、氮的磷脂，与糖结合的糖脂，与蛋白质结合的脂蛋白等。衍生脂质类则为上述脂质水解的产物，主要是各种脂肪酸，还有长链醇类、固醇类、一些碳氢化合物等。生物性食物中广泛存在的天然脂质主要成分为脂肪酸甘油酯，可以按结合的脂肪酸数分为一酸酯、二酸酯和三酸酯；或按脂肪酸的种类分为相同脂肪酸的单纯甘油酯和不同脂肪酸的混合甘油酯。

(5) 维生素　食物中含有为人体成长和维持生命所必需的一类微量组分，人们将这类有机化合物命名为维生素(vitamins)。以前认定这类有机化合物为胺(amines)类，曾作vitamines，后来发现并非如此，于是去掉单词中的e，为现名。对于化学组成和结构多已明了的30余种维生素，通常依其溶解性分为脂溶性维生素和水溶性维生素两类。重要的脂溶性维生素有维生素A原，A_1，A_2；维生素D原，D_2，D_3，D_4，D_7；维生素E(有α，β，γ，δ 4种异构体，以α型最为重要)；维生素F(为亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸等必需的不饱和脂肪酸的统称，现已不多用)；维生素K_1，K_2，K_3。重要的水溶性维生素有维生素B_1，B_2，B_6，B_{12}；PP(即烟酸)；泛酸；叶酸(有称作维生素B_c)；胆碱；维生素H(常称为生物素)；维生素C(有还原型和氧化型两种，常说的维生素C多指L-抗坏血酸，为还原型)；维生素P等(另见维生素)。随着科学技术的进步，不断有新的维生素发现，但往往要经过充分的学术讨论方能得到共识的定名。

(6) 矿物质　食物中的矿物质为另一类重要的微量组分。它是以盐类或与有机化合物结合(常为螯合物)存在的无机化合物，也称作无机质。有将此类组分分为主要矿物质和痕量元素两类。但从化学角度，则常将矿物质分成碱性元素和酸性元素两类，前者包括钙、镁、钠、钾、铁、铜、锌、锰等，后者包括磷、碘、硫、氯、氟等(另见矿物质营养素)。随着科学技术的进步，对于食物中矿物质的利害分析有很大的进展，既发现了新的重要的矿物质，也由于重新评价已发现的矿物质，进一步认识其重要性。例如，硒本是由其毒性发现的，后来发现其有利的一面，直到70年代，中国科学工作者证实硒是从食物中摄取的必需的矿物质。

(7) 其他微量组分　食物中赋予色、香、味的天然微量组分对食物的感官质量有特别重要的意义。一方面，食物的色、香、味等感官质量诱人食欲，是食物被摄取、体现食用价值的先决条件。另一方面，企求天然的饮食消费时尚也促使食品科技工作者重视这些天然微量组分的有效保持和充分利用。

(8) 天然色素组分　按化学结构类型，天然色素可大致分为吡咯色素、多烯色素、酚类色素、吡啶色素、醌类色素等。吡咯色素包括动物组织中的血红素类(血红蛋

白、肌红蛋白)、植物组织中的叶绿素类(叶绿素a、叶绿素b),它们是4个吡咯分子以次甲基桥连接成环,环中结合一种金属的络合物,以侧基和金属不同而区别。多烯色素是以异戊间二烯基团为单元组成的共轭双键长链化合物,统称为类胡萝卜素,包括胡萝卜素类和其氧化物叶黄素类。酚类色素包括以黄锌盐类的配糖体衍生物为基质的红花色甙类和黄酮类,以及单宁类(作为儿茶酸或相关化合物聚合物的缩聚丹宁类和作为没食子酸酯聚合物的可水解丹宁类)。吡啶色素主要是甜菜红素、甜菜黄素。醌类色素则有萘醌系的紫草色素,蒽醌系的胭脂虫色素、紫胶虫色素等。

(9) 天然香气组分 食物的风味特别是香气,由于涉及感官效应的主观接受性,因此十分复杂,很难以化学组分描述。一种食物的天然香气组分往往有数十种以至数百种,含量微至痕量,而且以量比不能判定关键组分。风味化学(flavor chemistry)的进展正在不断揭示一些天然香气组分的化学结构与形成气味(包括通常描述的香和臭)的关系,列出相关的基团,称之为生香基(osmophoric group),诸如羟基(—OH)、羧基(—COOH)、醛基(—CHO)、羰基(—CO—)、苯基(—C_6H_5)、硝基(—NO_2)、亚硝基(—NO)、氨酰基(—$CONH_2$)、异硫氰基(—NCS)、醚(ROR')、酯(—COOR)、内酯(—RCOO—)等,脂肪族化合物、芳香族化合物、脂环烃族化合物中相关此类生香基者多具特征的香气。

(10) 天然呈味组分 中国传统上称食物之味为酸、甜、苦、辣、咸五味,欧美多分为甜、酸、苦、咸四味,日本则有鲜味之分。实际上,表述食物之味的还有所谓金属味、碱味、清凉味、涩味、辛味等,这既与呈味组分有关,还因感官机能而异,也相当复杂。这里只举主要的为例。

① 酸味组分 食物的天然酸味组分多为有机酸,包括柠檬酸、酒石酸、苹果酸、醋酸、琥珀酸、延胡索酸、苯甲酸、水杨酸、乳酸等。

② 甜味组分 除前述糖质中的主要甜味组分外,食物中尚有一些微量的非糖甜味组分,包括甘草甙、甜叶菊甙、甘蒸素(phyllodulcin)、薯芋叶防己甜素(monellin)、竹芋甜素(tdaaumatin)等。

③ 苦味组分 食物中的生物碱多有苦味,如茶的茶碱,咖啡的咖啡碱,可可的可可碱。一些甙类,如多蔷薇科植物的果核、种仁及叶子的苦杏仁甙(amygdalin),柑桔类果皮的柚皮甙、新橙皮甙,以及植物种实中的皂角甙等也有苦味。啤酒花的葎草酮(humulone)、蛇麻酮(lupulone)是啤酒特征苦味的主要来源。动物性化合物中,胆汁极苦。

④ 鲜味组分 食物中的鲜味组分主要有L-谷氨酸、L-天冬氨酸、琥珀酸、5'-肌苷酸、5'-鸟苷酸及其钠盐。

2.2.1.2. 食品的特性 从食品加工的角度考察,这里述及的食品的特性更着重于作为原料、配料的食物的特性,即除常规的理化性质外,还有影响工艺的功能性质(functional properties)和据以进行过程工程设计的工程性质(engineering properties)。这几类性质并无绝对的界限,有些是相同的性质,只是因作用不同加以区分而已。

(1) 常规理化性质[8] 通常,为了表述一种食物,举出它的一些理化性质反映它的特点,包括形态、色泽、密度、硬度、浓度、稠度、浊度、粘度、沸点、熔点、冰点、溶解性、旋光性、挥发性等物理性质和在外界环境及作用下可能有的氧化、还原、分解、置换、聚合等反应的化学性质,借以了解这种食物的本质和利用途径。单纯组分食物的表述比较容易。但食物往往是多组分的,表述起来要复杂很多,不但要反映各组分的性质,还有其相互的作用。

(2) 功能性质——加工功能性质 食物的功能有广泛的意义。这里所指作为原料和配料的影响工艺的功能性质包括加工适性和在配方食品系统中的功用。食物原料的优良加工适性在于它的理化性质能最大程度地满足加工的要求,即适合于加工,加工后能提高食用价值。例如,对于番茄制品的加工,番茄原料果型整齐,成熟度一致,干物质和番茄红素含量高,耐运输等必须达到加工的要求。食物配料的功能性质则是影响其在制备、加工、储藏和运输中食品系统的理化性质。例如,对于大豆蛋白,它的功能性质有乳化性、吸水性、吸油性、改色性、发泡性、赋形性等,其乳化性应用于香肠、汤品、冷饮等食品系统中有形成乳化态、稳定乳化态的功用。

(3) 工程性质[9] 工程性质是指在设计和操作食品单元设备中应用的食品性质,由于它在产品发展和过程设计中的重要作用,食品的工程性质日益受到重视。食品加工制造过程的工程问题涉及质交换和热交换,这些工程问题的处理都要以食品的工程性质作依据,诸如食物的流变学性质、水分活性、扩散系数、表面活性、溶解度、萃取率、挥发性、吸附性、吸收速率、熔点、冰点、沸点、比热容、焓、热导率、热扩散率、热膨胀系数、表面热交换系数、吸热率、介电系数、辐射系数等等。在设计和操作应用中,力求量化,可作数学模式的推导,这是很多化学工程已达到了的。但在食品工程方面,由于食物组分及质构复杂,同一食物的组分也有差异,特别是固体食物,常为不均匀的质构,而且在加工或储藏过程中组分、质构都可能发生变化,往往难以作数学概括的测算,而要依靠实际的测定。测定方法也成为研究食品的工程性质的重要内容。

2.2.1.3. 食品的化学反应 与食物的基本组分、特性相应,食品化学家在不断研究一些广泛涉及的典型的化学反应,随着研究的深入,不断为食品工业技术的发

展提供先导的理论基础。糖质的分解、聚合、异构化，蛋白质的变性，油脂的氧化（特别是自动氧化）[10]，以及作为组分间典型化学反应的美拉特反应（Mailard reaction）[11]等，已成了专业化的学术分支。了解这些反应的机理，据以有效地控制反应历程，可以在食品加工、制造过程中防止其不利的影响，利用其有利的效果。

美拉特反应是1912年发现，以最早研究此类反应的法国生物化学家 Louis Mailard（1878～1936）命名的食品化学反应。由于它始于研究食品褐变（food browning），并为区别于因酶引起的褐变，又称非酶褐变反应。从化学角度，按初始反应原料称胺-羰基反应（amino-carbonyl reaction），按最终反应产物称类黑精反应（melanoidin reaction）。氨基来自游离氨基酸、肽、蛋白质、胺类，羰基来自醛、酮以及由糖质分解或脂质氧化生成的羰基化合物。这些氨基、羰基化合物普遍存在于几乎所有食物中，在一定条件下都有可能发生美拉特反应。

一般都以葡萄糖与氨基酸的反应过程来说明褐变的形成。实际上，不同类型的美拉特反应要复杂得多，一些机制尚在研究发展中，至1997年7月已召开了6届美拉特反应国际研讨会。

伴随褐变的形成，会发生溶解度降低、酸度增加、气体生成、营养价值损害等负面影响，但在食物加热过程中引起的褐变反应则会赋予食物以特征的色泽和香味，提高食品的感官质量。基于此一机理，有利用美拉特反应的专利方法和产物来作风味调料的基料。

2.2.2. 食品微生物学

自古以来，人们有意无意地凭传统经验利用微生物作为保存食物、加工食品使之更合口味的手段，但久未发现微生物和食物腐败的联系。法国人阿佩尔（Nicolas Appert，1750～1841年）于1795年开始费时10年的研究，发明了长期保藏食品的“阿佩尔技艺”（食品用沸水煮后严密封装于玻璃瓶中），获得了拿破仑颁发的奖金，又于1810年获得英国专利，被认为是罐头工业的鼻祖。当时也是只知其然，不明其所以然。直到19世纪60年代，法国化学家、微生物学家巴斯德（Louis Pasteur，1822～1895年）在证明发酵及传染病系微生物引起的同时，于1867年研究生命的起源，证明食物只有与微生物细菌接触才会腐败，否定自然发生说，并据此创立了将葡萄酒加热到大约135 F（57.2℃）保持几分钟即可防止其腐败的方法，亦即以他命名的巴氏灭菌（pasteurization）法。这样，才为罐头工业奠定了食品灭菌的理论基础，也可以说由此开拓了食品微生物学。

食品和微生物有非常密切的联系，人们的饮食生活几乎无不和微生物直接、间接相关。有益微生物的利用是现今生物技术在食品工业中应用的研究目标；有害微生物，包括引起食物变质的腐败微生物、引起食物中毒的病原微生物，是保证食品安全的质量控制系统的防范对象。食品微生物学是研究与食品相关的微生物的种类、存在、形态、性状、生命活动及其在食物生产、收获、保藏和加工、制造、储运以至消费过程中的影响、作用的学科。作为食品科学的基础学科之一，为食品科学的综合性所决定，食品微生物学也广泛涉及医学微生物学、农业微生物学以及工业微生物学的其他分支学科。

2.2.3. 食品生物化学[12]

生物化学是融合生物学和化学的学科，以生物有机体的化学组成和性质及机体内所进行的化学变化为对象。整个自然界的食物链中就包含生物化学的研究内容。人类的食品主要取自生物性食物，而人类本身也是生物，研究与人类食品相关的生物化学问题乃形成食品生物化学学科。食品生物化学和食品化学交相渗透，但又不同于食品化学，主要区别在于：食品生物化学从生物有机体的动态化学变化过程着眼，基于人体在营养、生理上的需要，对于食品组分及其特性更着重在营养价值、感官性质、生理功能方面，对于生物性食物在生产、加工、流通过程中的变化则着重在酶的作用及其对上述食品质量要求的影响。食品生物化学也是食品科学的基础学科之一。

2.2.3.1. 食品与健康　人类通过长期对危害健康的疾病以及死亡原因的研究，不断发现食品与健康是密切相关的。最初，从天灾人祸的饥荒中了解到，因无充足食物导致缺乏生存所需的营养为疫病和死亡之源。其后，又从缺乏某种食物提供的营养组分，发现导致营养不良而引起相应的疾病甚至死亡。20世纪50年代以来则发现，发达国家的“近代文明病”及其形成的心脑血管病、癌症对人类健康的威胁多由于饮食摄入营养过剩（或更确切地说是营养不平衡）。人们从食品与健康相关的认识中日益增长自我保健意识，对食品的进一步要求给食品生物化学提出了很多新的内容和任务。

2.2.3.2. 功能性质——生理功能性质　食品与健康相关的功能性质主要是生理功能性质，包括感官功能、营养功能以及20世纪70年代以来新兴功能食品（functional food）所特具的人体生理活动调节功能。感官功能是指食品的色、香、味、形、质地等给消费者以满足感官享受、引起食欲的功能性质。反映功能性质的感官指标是食品质量标准的重要组成部分。营养功能是指食品在一定的消费情况下所能提供维持消费者健康生命活动必需的营养素，以达到每日摄入营养素量的标准。这是食品配方设计营养功能的依据。食品的营养标志则规定要标明所能提供的可满足每日摄入标准百分比的营养素，以使消费者通过选取得以摄入全面的均衡的营养素。

源于中国悠久的“医食同源”理论和“养生”“食疗”实践的传统，在人们的自我保健意识日益增强的市场形势的推动下，得到营养界和食品工业界的重视，通过研

究、开发，在日本首先出现一类具有特殊保健作用的新型食品，称作机能性食品，即上述经英文转译的功能食品。在中国，传统上称为保健食品。它的特殊保健作用表现在调节、改善、增进人体的某些生理活动，抵御外来因素对健康的损害，预防可能诱发的疾病。用于功能食品的原、配料多为既是食品又是药品的资源，主要是中草药类的植物性资源。这些植物性资源含有某些微量的具生理活性的植物化合物（phytochenicals），经科学试验证实，可以确定为有特定保健作用的功能因子。随着功能食品市场的扩展，不少国家在建立相应管理的同时，都在积极研究开发含一定功能因子的功能配料和功能食品。食品的微量生理活性组分及其功能是食品生物化学富有潜力的发展领域。

2.2.3.3. 酶 酶是一类复杂的大分子蛋白质，由肽键连结的氨基酸卷链组成，潜在于包括植物、真菌、细菌、单细胞微生物等所有生命万物的细胞中。它是由生物活细胞产生的有催化功能的特殊蛋白质，在生命现象的各种化学反应过程中起催化剂的作用。

生物性食物中的酶对生物化学反应的催化作用和食物的色、香、味、质地、性质（加工性质、工程性质）以及营养价值的表现和变化都会有不同程度的联系，因此是食品生物化学的重要内容。果蔬的酶促褐变（enzymatic browning）就是酚酶（包括酚羟化酶或甲酚酶、多酚氧化酶或儿茶酚酶）催化酚类化合物形成醌，而醌进行聚合的结果，依反应的程度使果蔬变红、变褐以至成褐黑色。这在果蔬加工中当然是不希望发生的变化；要采取各种技术措施加以控制。但是也有希望发生的酶促褐变，如对于茶叶、咖啡、可可之类，适度的褐变又是形成特征色泽和风味的必要条件。正是这样，在了解和阐明酶在生物化学反应中的作用机制及其对食物影响的正反两方面效果以后，发现各种和食品相关的不同功能的酶，并通过工业生产专用的酶制剂，应用于食品工业。

食品工业用酶不断发展，几乎深入到每个行业，成为现代生物技术应用于食品工业的重要途径。例如，用异构酶制取果糖，用寡糖酶制取寡多糖，用植酸酶分解植酸，用乳糖酶分解乳糖，用纤维素酶分解纤维素，用葡萄糖氧化酶除去蛋中的糖分，用果胶酶澄清果汁，用菠萝蛋白酶或木瓜蛋白酶致肉嫩化，用柚皮甙酶脱去柚汁的苦味，用葡糖硫甙酶使脱水白菜再生特征风味等。而酶联免疫测定法（enzyme-linked immunosorbent assay）则是微生物快速测定的一项突破，这类测定法的开发应用对食品生产的质量保证系统会有深远的影响[5]。

2.2.3.4. 天然毒性组分 天然食物会含有一些有害食用者健康的毒性组分，当摄入量达到一定的程度时，可以导致中毒以至危及生命。已发现的毒性组分依本源及化学结构可分为植物源的毒肽、有毒氨基酸及其衍生物、毒甙等，动物源的河豚鱼毒素、贝类毒素等，以及微生物源的肉毒杆菌毒素、葡萄球菌毒素、沙门氏菌毒素、霉菌毒素等。了解这些毒性组分通过食物链造成食物中毒的机制从而在食品加工中予以防止、消除，是食品生物化学的又一内容和任务。由于毒性是相对的，在有些情况下有些组分可能转化为有益的一面，所以食品生物化学的任务不只是消极的，还要积极探索其有效利用。

有人在食用某类食物时，会发生皮肤、呼吸道、消化道等过敏症，即变态反应现象（allergy）。这类食物是正常的食物，正常人食用不会发生过敏症。发生过敏症主要是由于食用者本身体质问题，这种体质不耐这类食物中含有的变态反应原（allergens），而对于正常人来说，这种变态反应原本是正常组分（如多为蛋白质）。在确定变态反应原以后，可以通过食品加工予以去除，制成特殊的脱敏食品。

2.3. 食品工艺学

美国食品工艺学家学会（institute of food technologists，与国际上的食品科学技术学会相应，有时也转义译作美国食品科学技术学会）曾对食品工艺学定义为："食品工艺学主要以化学、物理学、生物学和微生物学为基础，通过工程操作来体现这些科学"，"食品工艺学的知识使食品工艺学家得以开发新产品、新方法和新设备；选择合适的原物料；了解并控制制造运作；解决制造和流通中的技术问题，包括工厂卫生问题以及影响食品营养和公共卫生安全的各种问题；认知食物在加工中和加工后可能发生的组成和性状的基本变化"。通过实践，实际上可以简约为：食品工艺学是运用食品科学解决食物保藏、加工、流通的工程技术问题的应用学科，这一应用学科的任务是有效地开发利用自然食物资源，采取当代先进生产手段不断提供安全、营养、方便而经济的食品，不断满足人们对饮食消费更多、更高、更新的要求。在上述一些意义上，它与食品工程学有相同之处。但从教育、培养目标和工作经历角度看，有人认为食品工艺学家更偏于科学家，着重于食品科学的基础训练。

食品工艺学依工艺的特点和相关系统性而定，还按原物料、或产品、或方法而分，形成一些专业性的工艺学分支，如乳品工艺学、果蔬加工工艺学、蛋品工艺学、糖果工艺学、酒精工艺学、儿童食品工艺学、罐藏工艺学、干制食品工艺学、冷冻食品工艺学等。

2.4. 食品工程学[13~15]

食品工艺在工厂生产中的实施、完成预期的产品，必须通过一系列相关的工程设计。食品工业发展初期相对简单的工程处理属于农业工程，其后一些机械设备的工程处理属于机械工程。化学工程的兴起、食品工业的引入和运用化工单元操作，促使食品工业更迅速地向大规模、连续化、自动化的生产方向发展，同时也使工程学在食品

工业中的应用更加专业化、系统化。20世纪50年代，在农业工程、机械工程、化学工程展开的领域中逐渐形成食品工程学这一特殊学科。1952年，美国人M. E. 帕克撰写了《食品工程原理》一书。60年代以后，食品工程学这一学科在大学课程中和食品工业界日益显现，作为工程课程中工程原理的应用，并成为食品学科课程的三项主要课程之一。

有人从引入和运用化学工程的实践出发，称食品工程学是食品工业中的化学工程。然而，将食品工程学视为一支专门学科，则是由于它有区别于一般化学工程的一些特点[16]。首先是原物料不同。食品工业所用农产生物物料受很多因素的影响，其组分常有差异，而且多为固体，即使是液体亦属于非牛顿流体，均为不均匀相，非常复杂，加之其在贮存、加工过程中还会发生变化（包括非化学反应的变化），很难如一般化学工程那样应用反馈控制调整单元操作，以保证产品的稳定质量。另一方面，食品工业产品是供食用的特殊商品，它直接关系到消费者的健康甚至生命，对安全性有绝对严格的要求。而且，随着生命科学以至社会科学的进展，消费者对食品的要求日新月异，更为深入、细致，这就是从整体来说食品工业在工程学的实际应用方面要比近代化学工业为晚且还存在很大差距的原由。有些食品工业领域仍然更多地依靠传统的技艺和摸索经验，但是食品工程结合食品工业自身的特点，致力于相关的单元操作，在完成食品加工的量化处理中，使在脱水、杀菌、冷冻、挤压等化工单元操作的进展方面起领先作用[17]。

2.5. 食品过程工程学

20世纪70年代，在以工程学和食品（engineering and food）为论题的国际会议中，出现了食品过程工程的概念。这是将广泛的工程概念和特定过程概念的结合，从一项食品生产由原料到成品（包括多个单元操作）的系统流程的全过程来进行工程考察、设计和实施。这使食品工程延展的内容更为全面、实际，更切合工业工程（industrial engineering）的要求。工业工程要求“利用数学的、物质科学与社会科学的特殊知识和技能”，对于食品工业生产有重要的意义，因为食品问题是世界性问题，食品工业是基本民生工业，它的工程技术也往往受社会因素的制约和影响。

有人将食品过程工程学的起始和发展、在食品工业发展中的作用划分为4个阶段，即：

1900～1923年 发展——工厂生产中引入新兴的食品保藏和安全的科学；

1925～1950年 机械化——变分批加工为大量、连续生产的工业；

1955～1970年 多样化——新产品、新包装的开发，更广泛的流通、销售；

1975～2000年 合理化——在全球基础上满足人类需求的合理化的食品生产系统。

满足人类对饮食消费的需求，是现代食品工业的最终目的。为此，食物资源的开发、食品新产品的开发以及食品加工、制造技术的开发正在成为现代食品工业的三大研究发展领域。食品过程工程学不但要指导食品加工、制造技术的创新发展，也为资源开发和产品开发的互相促进提供了必要的条件。

3. 食品加工的单元操作和制程[18]

食品加工的单元操作按其目的可以归为3种基本类型：旨在保藏的单元操作，旨在分离的单元操作和旨在组合的单元操作。各类单元操作所应用的方法又可按方法原理分为机械的、物理的、化学的和生物化学的方法。

3.1. 旨在保藏的单元操作

绝大多数新鲜食物都容易变败。植物性食物采收后，动物性食物宰杀、捕捞致死后，如不及时进行加工，很难保存。有的会迅速腐败，常称为易腐性食物，是食品加工的主要对象。食品保藏即是传统食品加工的最初目的，这方面的单元操作是传统食品加工的主要的基本内容。

导致生物性食物腐败的最主要的媒介是微生物和酶。食物中微生物的生长、繁殖及酶的活性又和食物的组分如水分，理化性质如pH值及其所处的环境因素如温度、压力、湿度、氧体组分等有关，这些因素互相作用，互相影响，构成十分复杂的机制。

针对微生物和酶的物理保藏方法主要是加热和致冷，属于前者的有脱水、蒸发、浓缩、干燥、蒸煮、油炸、巴氏杀菌、加压杀菌、无菌包装等，属于后者的有冷却、冷冻、冷冻浓缩、冷冻干燥等。化学保藏方法有酸化、盐腌、熏制、辐照等。生物化学保藏方法则有发酵。

对有些沾染在食物表面的微生物可以使用机械的清除方法，包括刷洗、淋洗、浸洗、离心分离等。这些方法也可用于沾染的化学污染物、昆虫及虫卵等的清除。当然，在有些情况下还有必要用排气、脱臭、熏蒸等方法。

一些化学组分和化学反应也可能是食物变败的起因，在上述保藏方法中必须考虑到这方面的因素。对于有些食物，也可应用氢化、酯化等化学方法来提高稳定性，达到保藏效果。

3.2. 旨在分离的单元操作

分离方法的应用决定于所需分离的食物的分离相。

机械方法，用于固-固分离的有采摘、选别、检剔、筛选、碾磨、切割、粉碎、压延、去皮、去壳、去籽、去核、去内脏、去鳞、去荚、去毛、去骨、簸扬等，用于液-固分离的有搅拌分离、离心分离、澄清、沥干、榨取、过滤、浮选、熬取、脱脂等，用于气-固分离的有脱气、气调、压

缩、固化等，用于液-液分离的有离心等，用于液-气分离的有脱氧等。

物理方法，用于固-固分离的有透析、升华、冷冻浓缩等，用于液-固分离的有凝结、干燥、泡沫化等，用于气-固分离的有漂洗等，用于液-液分离的有膜分离、蒸馏等，用于气-液分离的有冷凝等，用于气-气分离的有膜分离、层析等。

化学方法，用于液-固分离的有超临界流体萃取、溶剂萃取、离子交换、絮凝化等，用于液-液分离的有溶剂萃取等。

3.3. 旨在组合的单元操作

组合方法的应用也决定于所需组合的食物的组合相。

机械方法，用于固-固组合的有拌和、拼合、包衣、挂饰、造粒、模制、充填、包馅等，用于液-固组合的有分散、溶和、浸泡、混合等，用于气-固组合的有挤压、充气等，用于液-液组合的有乳化、均质、配合、混合等，用于气-液组合的有充气、充CO_2、发泡、搅打等。

物理方法，用于液-固组合的有结晶等，用于气-固组合的有焙烤、膨化、附聚等。

化学方法，用于固-固组合的有熟成等，用于液-固组合的有浸渍、复水、酸化等，用于气-固组合的有湿润、氧化、醒发等，用于液-液组合的有中和、酸化等。

实践中尚有固-液-气三相组合的情况，或者分步骤进行，或者采用特殊的方法使能同时进行。

3.4. 加工制程[19]

一项专门食品的加工制程由一系列特定的单元操作连接而成。贯通制程的是物料流和能量流。物料通过单元操作，会发生质交换。根据物质不灭定律，质交换以及从原料到成品的整体物料均存在平衡关系。直接伴随物料流的能量流主要是热量流，通过单元操作会发生热交换。根据能量守恒定律，热交换以及从投入到产出的整体热量均存在平衡关系。在食品加工制程中，一些单元操作的质交换和热交换会同时发生，形成复杂的效应。掌握决定这类关系的基本原理，是设计、运用单元操作的基础。

一般加工制程如图2所示。

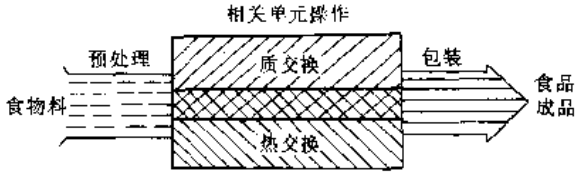


图2 加工制程示意图

4. 热处理

热处理是食品加工中应用最普遍的一类单元操作，其作用如人们日常生活中最常见的烹饪，将生、鲜食物加工成更可口的熟食。这种食品改性方法在工业上演变成蒸、煮、烘焙、烧烤、煎炸等工序，但更重要的还是旨在保藏的作用。这方面的主要领域是干燥和杀菌。

4.1. 食品干燥

人类利用干燥作为最早的食物保藏方法时，并不了解其作用的机制。干燥主要是食物脱除水分，食品科学已能阐明水分含量及其存在状态和食物保藏性能的关系。食物的水分活度[water activity，一定食物体系的蒸气压和纯水蒸气压之比，以a_w表示，数值为0～1。水分活度为1时食物平均水分含量为100%（重量）]和引起食品腐败的很多变化因素，特别是微生物（包括腐败微生物、致病微生物）的生长相关。某些微生物的生长受水分活度的制约，食物干燥到一定程度，水分活度减低到特定的临界值，某些微生物不能生长，就消除了引起食物腐败的媒介。相对降低食物的水分活度还能减缓食物的脂肪氧化、非酶性褐变等化学反应及酶性褐变等生物化学反应，从而提高食物的保藏性能。所以，干燥一直是食品加工中有悠久传统而又不断发展的、重要的单元操作。

通常将热干燥方法按热源和热交换方式分为对流干燥、传导干燥和能量场干燥。

对流干燥装置按所需干燥食物的形态而分为各种类型。如用于块状、稠密层固态物料的有箱式、隧道式等，用于粉粒状松散固态物料的有流化床式、气流式等，用于液态物料的有喷雾式（压力喷雾、离心喷雾）、泡沫层式等。

传导干燥装置则有用于固态物料的带式、盘式等，用于液态物料的滚筒式（单滚筒、双滚筒）等，对于有些物料则在真空状态下进行干燥。

能量场干燥主要是电磁场的红外线热辐照干燥、微波热干燥，还有高频电场的介电干燥、声波场干燥等。

4.2. 食品杀菌

大多数食物中常见的活菌并不很耐热，一般在巴氏杀菌的条件下即可被杀死。因此，有些热处理如蒸煮、烘焙等，其主要目的虽非杀菌，却有杀菌效果，可以延长被处理食物的货架期。但如果要使食物长时期保藏，如传统的罐头食品，则要有比巴氏杀菌更高的杀菌强度，以达到“商业无菌”（commercial sterility）的要求，即虽不是绝对无菌，却能使杀菌后的罐头食品在商业流通的贮运条件下最耐热的孢子也不会激活、萌发、生长，以至引起微生物性变质。

20世纪60年代以来，在发展非传统的食品保藏方

法中，认为首先要防止微生物进入食品和相关的包装材料，在食品加工中进行无菌加工和包装。对于已进入的微生物则采取各种措施，包括热处理方法予以杀灭或抑制其生长繁殖。这一通常简称为无菌包装的技术是食品加工中最有生气的领域之一。

4.2.1. 包装食品的杀菌

具有百年以上历史的罐头工业，对于食品包装密封后完成热杀菌以达到常温下长期保藏的目的，理论上和实践上都已较成熟。主要的进展反映在杀菌设备上，包括常压杀菌设备和加压杀菌设备，从分批式的、半连续式的到完全连续的静水压式连续杀菌装置，水封式连续杀菌机，压封式连续杀菌机等。热源则有直接蒸汽加热、热水加热。还有火焰加热的连续杀菌机。除静水压连续杀菌装置可用于软罐头外，为防止软罐头破裂，需要施加反压，通过自控，使在杀菌的加热、冷却过程中保持软罐头内外受压的平衡，于是出现了专用的软罐头杀菌装置。

一种新的包装食品的调理杀菌方法（sous-vide cooking）在研究发展中[20]。将食物原料、配料在耐热的真空包装内进行加热，既作调理，又能杀灭微生物的营养细胞，利于延长保存期。其加热条件比这类食物的传统烹饪温度要低，时间要长，温度通常在100℃以下，包装内的剩余压力为1.0～1.2kPa(10～120mbar)，加热后将成品冷却至1～8℃。货架期为6～42天。这种便于将烹饪餐食集中规模生产的方法，比传统的烹饪经济，更能保持原汁、风味、营养（防止维生素损失），但在确保食品安全方面还要依靠全面的质量保证措施。

4.2.2. 无菌包装技术[21,22]

1942年美国 Dole Martin Co. 创制的 James Dole System 是世界上最早的工业无菌包装技术，其原理是将杀过菌的物料在无菌的环境条件下装入杀过菌的包装容器中，随即密封。包装成品无须再经第二次杀菌，便可在常温下和经过封装后第二次杀菌的罐头食品一样长期保存。由于避免了二次杀菌的受热处理，产品质量大为提高。

无菌包装由于有改善包装食品的营养和感官质量、节约能耗、降低包装成本、无需保藏剂等优越性，引起广泛重视，得到迅速发展，成为影响深远的新兴技术之一。

无菌包装技术的应用已从日常饮品的消费小包装推广到一次无菌运送柑桔汁达12000kL（3200kgal）的无菌船舶。

围绕物料的杀菌、包装材料和容器的杀菌、无菌包装设备，不断研究、开发工业化的新方法。20世纪90年代以来，大量的研究集中在含有块状固形物的低酸性食品的无菌包装。

4.2.2.1. 物料的杀菌 液体物料的杀菌比较成熟，有间接加热系统的片式热交换器、单管到多套管的管式热交换器、刮板式热交换器等，有直接加热的蒸汽喷入式（高压蒸汽喷入物料）、蒸汽包容式（高压物料注入蒸汽）等。但在热能的有效利用方面仍在不断改进，如在管式热交换器中应用波纹管以提高热交换效率等。此外，也有施以100～1000MPa压力的高压杀菌法[23]。

比较困难的是带有固形块粒的物料的杀菌。曾有将固形块粒物料和液体物料分别杀菌，然后混合包装，但效果并不理想。20世纪90年代初开发的阻抗加热法（ohmic heating）已成功地应用于带有可大至25mm直径块粒的物料，并具有固形物和载体物料同时加热、升温快（1℃/s）、无热交换器壁阻碍、无传动件、无噪音、维修费用低等优点，主要优势在于其加热方法的直接、迅速、均一[24,25]。只是其对象物料必须是电导体，因此不能用于所有食品产品。

4.2.2.2. 包装物料和容器的杀菌 除金属、玻璃刚性容器仍沿用过热蒸汽进行杀菌外，多数包装材料和容器采用过氧化氢，或辅以紫外光照射进行杀菌。

4.2.2.3. 无菌包装设备 应用较普遍的是牛奶或饮料四角包消费包装的无菌包装设备，使用铝、塑、纸复合材料卷板在反卷套合成型的同时，在无菌氛围下注入已杀菌的牛奶或饮料至规定容量，随即热压密封，为一类立式的成型-灌装-密封包装机。稍后开发的是卧式，用塑料板材在机内热压成杯型，通过无菌通道至灌装头，在无菌氛围下装入已杀菌的物料，以复合薄膜加盖密封的连续成型-灌装-密封包装机。

用于箱中袋（bag-in-box）、桶中袋（bag-in-drum）等大包装半制品如浓缩果汁、番茄酱之类的无菌包装设备，主要是保证无菌氛围的灌装头。在密封连接无菌包装袋前，要用过热蒸汽或碘液将灌装头彻底杀菌。置于箱格内的复合薄膜袋容量可达1000L。

5. 冷处理[26]

使新鲜食物冷却（chilling）到一定的低温，并在低温下冷藏，是短期保鲜的有效方法。随着食物流通过程中冷链的完善，包括家用冷藏箱柜的普及，这种保鲜方法得到更快的发展，和长期保藏的冷冻方法相比可以防止、避免冻结缺陷对食物质量的损害。在农产食物方面发展了真空冷却法，在收获后就地进行，可以最佳的新鲜状态到达消费场点。而对于畜禽水产食物，则宰杀、失活后的冷却还伴随如排酸之类的生化反应，直接影响食物质量，因此发展了相应的冷却方法。

但是，在食物冰点以上的低温情况下，一些耐低温的微生物仍能生长，往往只能延迟而不能停止食物腐败进程。要达到长期保藏的目的，必须进行冷冻（freezing）和冻藏（frozen storage），即在冰点以下冻结，并在冻结状态下冷藏。食物冻结时，大部分水分呈固体冰晶态，断绝

微生物生长所必需的水分，从而抑制了微生物的生长，但并未使之死灭。在解冻后，微生物复萌生长，食物也会和新鲜食物一样腐败。冷冻食品冷藏不当，也会发生微生物的缓慢生长、导致食物腐败。另一方面，如果食物冻结速度慢，形成大冰晶，以至损伤食物的细胞组织，会使细胞内液汁流失，食物质地变劣。所以，食物进行冷冻，多要求急速的冻结速度。

与传统的干制食品、已有百年以上历史的罐头食品相比，冷冻食品作为保藏食品，就其迅速成长的势头来说，是一项突出的新兴行业。虽然它不像罐头食品那样在常温下保藏，一般保藏条件也远比干制食品严格，但冷链已成为现代文明生活的重要设施，冷冻食品日益成为日常饮食中的主要工业食品之一。食品流通的全球化、饮食生活的方便化正在促进食品冷处理技术的发展。

5.1. 食品冷冻方法和设备

冷冻方法如不计冷媒、热交换方式等因素，可简单分为3类，即机械致冷法、冷剂致冷法和两者结合的致冷法。

机械致冷法的设备有借传导进行热交换的各型板式冷冻机、刮板表面式冷冻机；借对流进行热交换的自然气流的箱式、隧道式冷冻机，强制通风的箱式、传送带式、螺旋运输带式、流化床式冷冻机。各型强制通风式冷冻机是冷冻食品规模生产中应用最普遍的冷冻机。

冷剂致冷法是20世纪60年代冷冻工业的重大革新。最普通也最安全的致冷剂是液氮和液体二氧化碳。这一致冷法使食物能即时急速冻结，减少冰晶的形成，减少水分、风味损失，而且还有加工适应性灵活、设备占地小、投资少、机械维修费用低等优点。冷剂致冷法的设备有浸渍式冷冻机和喷淋式冷冻机。最新的发展是以经多级压缩致冷的－121℃的新鲜空气作致冷剂，通入隧道式或螺旋式冷冻机使食品急速冻结，而水分损失减至0.5%，对环境也更安全。冷剂致冷法的弱点是冷剂损耗，增加了运行费用，还要有必要的贮运压力容器等。

对于有些冷冻食品，可采用机械法冷冻机和冷剂法冷冻机的组合作业线。

面对21世纪的新的机遇和挑战，冷冻食品加工还要解决很多问题。工艺方面要进一步深入了解与冷冻过程相关的食品工程性质及其变化，以制订最合理的工艺。相应的设备则首先要着重研究发展新的符合环保要求的冷媒，提高自动化程度（自动除霜、就地清洗等），实现高效率、易调性及生产设备、流通设备至家用设施的冷链配合等。

5.2. 在其他单元操作中的应用

对于一些热敏感食物的脱水操作，可以结合冷处理进行浓缩、干燥。冷冻浓缩（freeze concentration）是将液体食物进行冷冻，其水分先冻结成冰，用离心机将冰晶分出，即将这部分水分脱除，达到能最大程度地保持风味的浓缩。已成功地应用于果汁、咖啡、醋及啤酒的浓缩。冷冻干燥（freeze drying）是食物冻结后其水分借高真空升华脱除，故亦称升华干燥（lyophilization）。由于在整个干燥过程中保持固态，防止了一般加热干燥导致的干缩，而且由于呈多孔态，复水也容易。有些方便食品，如方便面之类的高级调料，多用冷冻干燥制品。高级汤料也往往用冷冻干燥制品。对于一些蛋白质类凝胶食物，如豆腐，还可以通过冻结时控制冰晶的产生形成纤维结构或海绵结构而达到冷冻组织化（freeze texturization），这种组织化的质地可通过脱水加以固定。

对于有些热敏感食物料的粉碎，为了防止一般粉碎操作中可能生热导致的损害，可进行冷冻粉碎，即调温粉碎（temperature-controlled grinding）。用于一些风味调料粉碎，有利于保持风味组分。同样，用于一些含热敏感活性组分的食物料，有利于保持活性组分。还有一些软性的、胶粘的、塑性的食物料，在通常粉碎操作下难以粉碎或粉碎不到要求的细度，可以使食物料先行冻结，随后调温粉碎，称作冻结粉碎（cryogenic grinding）。

冷处理在其他单元操作中的应用还会有很大发展，和挤压技术结合的冷冻挤压（freeze extrusion）等将成为冷冻食品的新方法。

6. 新兴的分离单元操作

6.1. 膜分离技术[27,28]

这是一种流态物料在压强差下通过具微孔的薄膜进行组分分离的方法。由于这种方法具有独特的分离性能、温和的处理条件和装置简单、能耗低、效率高等优越性，在食品加工中得到越来越多的应用。

一般根据微孔薄膜能截留的质粒或分子的大小，分成薄膜微孔孔径为0.0001～0.001μm的超超过滤（hyperfiltration）、孔径为0.001～0.1μm的超滤（ultrafiltration）和孔径为0.1～10μm的微滤（microfiltration）。也有将电渗析（electrodialysis）归入膜技术，还有新发展的毫微过滤（nanofiltration）、透析蒸发（pervaporation）等。

超超过滤能截留微细的溶质分子，在此分子水平上有渗透力的作用。食品加工中主要用于热敏感物料的浓缩，需要较高的1～5MPa（10～50bar）的压力，故通常称为反渗透（reverse osmosis）。反渗透浓缩在乳品工业和果汁加工中已有很成功的应用，在水的纯化处理方面也显出了它的具大潜力，在酿酒工业中的脱酒精、乳品工业中的脱盐、食品工业的废水处理等方面的应用正在发展。

超滤是选择性的分离方法。选择不同的分离膜，将大

分子量的大分子组分在0.1～1MPa（1～10bar）的压力下和小分子量组分分离，截留的组分可有悬浮固形物、胶体、乳化固形物以及大分子溶质，而溶液和小分子量的溶质则能通过，从而达到分离的目的。超滤在几乎所有的食品加工中用于按预期的按级区分（fractionation）进行选择性的分离，已经成功地用于果汁的澄清，有些情况下也可用于浓缩，用于油脂精炼可以克服传统化学精炼的缺陷，有很好的前景。

微滤虽比反渗透、超滤膜孔的孔径要大，但它还能截留微生物细胞，在食品加工中除也能起一定的过滤澄清作用外，还有特别适用的除菌作用。由于装置占地小，可连续化生产，处理时间短，特别是省却了巴氏杀菌工序，在一些葡萄酒工厂中已用以代替传统的硅藻土过滤。在啤酒工厂中，用微滤澄清啤酒，回收罐底啤酒，代替最终的巴氏杀菌，由于避免了热处理，使啤酒的清澈度得到很大的改进。在软饮料工业中，主要是矿泉水等饮料水用微滤作除菌处理，达到很好的效果，应用日广。

膜分离装置大致分为两种类型：①管式，包括毛细管式、中空纤维管式（管内径0.001～1.2mm）和膜管式（管内径12～25mm）；②细径式，包括平板式、螺旋卷板式。并可分为批量式和连续式。影响装置效率的关键是膜积淤（fouling）及随之而发生的膜效率递减、膜的寿命缩短，这是膜分离技术的工程难题。在反渗透浓缩方面有应用串连的多段浓缩以至结合其他浓缩方法以提高效率的装置，但更根本的解决方法还在于开发新的膜材料和膜结构。

6.2. 超临界萃取技术[29]

这是一种使用气体经压缩并加热而得的超临界态（无气态和液态的明显界限）流体进行食物中组分萃取的方法。这种流体既改进了溶解性能，又具有似自然气体的高扩散系数，并有与食物间的较大的接触面，显示出气相萃取和液相萃取所不可比拟的优越性。

超临界流体在萃取设备中溶出所需的食物组分后进入分离设备，经部分减压使流体气化，被溶组分即被分出；气化流体又进入冷凝设备液化，然后再次被压缩成超临界流体，进行往复萃取。食物中的不同组分可依据其在一定条件下的溶解度，经不同的压力-温度条件作系列的分别萃取。

最早的工业应用是用CO_2超临界萃取咖啡中的咖啡因，制得脱咖啡因的咖啡饮料。自此，CO_2被广泛应用于食物组分的超临界萃取。CO_2的优点，首先是符合食品安全的要求，无毒害；是惰性气体，无氧化一类的副反应；临界温度为31℃，不致损及萃取物的理化性质。其次是它的极性低，与常用的溶剂己烷、戊烷相近，意即它可有与溶剂萃取同样的应用范围。

超临界流体萃取在食品、香精香料工业中的成功应用，是由于温和的萃取条件可以避免萃取过程引起的香味组分的变化，而这在蒸汽萃取、溶剂萃取的过程中是常有的，而且往往使萃取的香味组分偏离天然的香味组分。超临界流体萃取的特征香味组分可能用以鉴别天然的和非天然的同种香味化合物。超临界流体萃取也用于萃取天然维生素E等。

超临界流体萃取还用于从食物中除去一些不希望有的组分，包括毒性组分。如用超临界CO_2萃取除去脂质异味组分、残留农药等，因为脂质中的饱和脂肪酸、胆固醇关系到心血管疾病，减脂食品成为消费的需求。

人们正在探索天然植物性食物一些有生理活性的植物化合物和人类健康的关系，对于萃取这些往往可能是微量的组分，超临界流体萃取会有很好的前景。研究开发CO_2以外的超临界流体以及与其他萃取方法的有效组合应用，当能促进食品加工中超临界萃取技术的进展。

7. 新兴的组合技术

7.1. 挤压技术[30]

挤压技术是一种将物料在一系列条件下强制以预定的压速通过一定形式的模具制得预期形态、性能的各种产品的方法。

早期用于食品加工的挤压机，有用于糖果、糕饼食品成型的活塞挤压机，用于面团成型的滚轮挤压机和用于香肠填馅、各种面制品成型的螺杆挤压机。由于挤压的机械能会转换成热能使食物料达到蒸煮的效果，又有称挤压蒸煮技术。

塑料工业挤压设备转入食品加工应用以后，大大促进了食品挤压技术的进展。食品加工用螺杆挤压机集混合、融和、蒸煮、改性反应、调质、组织化、成型、膨化等多种功能于一身，显现出利于自动控制、便于灵活转产以及节能、节约劳动力、节约生产场地等优越性。

食品螺杆挤压机通常分为低剪切力挤压机和高剪切力挤压机。高剪切力挤压机适用于需要蒸煮功能的物料。按螺杆结构，又可分为单螺杆挤压机和双螺杆挤压机。双螺杆挤压机对物料具有更大范围的适应性，如可用于粘性、难以流动的物料；并具有更多的功能，如可用于共挤填馅的制品。但双螺杆挤压机要比单螺杆挤压机价格高1.5～2.5倍，能量消耗也大。

用挤压技术进行植物蛋白主要是大豆蛋白的组织化，是研究发展最活跃的领域之一。大豆蛋白的组织化过程是很复杂的过程，涉及蛋白质变性、交联反应，还伴随抑制对热敏感的组分及消除苦味、均质等作用。经组织化的大豆蛋白可以用作肉浆类制品的增量剂，既能改善制品质地，又能降低成本。还可以用大豆蛋白直接调制成仿肉制品，在质地上、外观上都能乱真。

正是这样，相应的挤压机作为高温、短时的生物反应

器，可以将很多生物性物料制成食品的半成品和成品。挤压技术在变性淀粉、早餐谷物、糖食制品、焙烤制品、儿童配方食品、组织化植物蛋白、仿蟹肉制品、膨化制品、干制汤品、固体饮料以至啤酒花等食品加工、制造业，日益得到更广泛的应用。

7.2. 微胶囊化技术[31]

微胶囊化技术是将固体、液体或气体的物料包埋在以微米计的微型胶囊中，使之在一定条件下控制被包埋物料的预期释放的方法。这样，在释放前实际上已起了对物料的保护作用。

很多对热、光、氧、湿度、pH值等外界因素敏感的食品添加剂、配料，可以通过微胶囊化隔绝这些外界因素，防止氧化变质、挥发散逸、降解、吸湿、变色、变味等变化，以提高保存性。在配入食品原料中进行食品加工时，也能隔绝对其不利的加工条件的影响，同样起保护作用，防止不希望有的理化反应。

控制释放的时间、速率、方式，可使被包埋的食品添加剂、配料的功能达到最好的效果。不但在食品加工过程中如此，在食品消费过程中也是如此。

在食品制成品中，微胶囊化的食品添加剂、配料可以和原来不相容的组分混配，但因有微胶囊隔绝，不会相互作用。

微胶囊保护作用的另一面则是可以掩饰被包埋物料的某些缺陷，如异味之类，起矫补的作用。

操作时，以需微胶囊化的物料为芯料，选择相应的壁材（主要是食用级的变性淀粉、明胶等生物聚合物）作胶囊进行单层或多层的微胶囊化。微胶囊化的方法有喷雾干燥法、冷冻干燥法、挤压法、涂层法、凝聚法等。微胶囊的形态结构、细度及其性能决定于芯材和壁材的配伍及微胶囊化的方法。

微胶囊化技术在食品工业中的应用日益广泛，不少食品添加剂和配料有微胶囊型产品。如微胶囊的维生素、矿物元素等营养强化剂可提高保存性，便于利用；微胶囊的鱼油 ω-3 多不饱和脂肪酸制剂可防止氧化，掩饰腥味；微胶囊甜味剂可耐加工过程中的高温，避免焦糖化；微胶囊发酵剂可在面制品发面过程中最适宜的阶段释放生效；微胶囊香味料在口香糖入口咀嚼时释放，达到最好的口感。特别是一些生理活性物质，通过微胶囊控制释放，可在摄入后发挥最有效的生理作用。随着食品工业的发展，保健食品将成为最有潜力的微胶囊化技术的应用领域。

8. 展 望[17]

围绕人类对未来食品的要求，食品加工将在科学发现的指引下，结合运用近代新兴技术，得到更快更大的发展。

生命科学不断探明饮食和人类健康及疾病的关系，并在分子生物学的基础上解析食物分子结构的功能性质。食品加工就有可能据以进行食物改性的设计，制成预期分子结构和功能性质的新型工程食品。

电脑技术在食品分析、食品模拟试验食品生产管理特别是生产中在线实时控制的应用，会使食品生产效率大幅度提高，产品质量得到更可靠的保证。导入模糊逻辑、无序理论等新概念的高效电脑，使食品加工的量化处理更有可能实现，也能促进其他工业方面的成就向食品工业的转移。能够模拟食品一定工程性质的人造标准物质，会大大简化食品制造工程实验中的中间试验。

但是，如前所述的食物组分的复杂性、非均相物态、生物性变异等，仍然使食品加工面临许多有待解决的难题。例如，食品安全的保证问题，与感官性质相应的客观理化性质标准问题，正负面效应交相影响的反应机制及控制问题，生物性变化的快速、及时、动态传感技术问题等。

参考文献

[1] 杨文骐编著，《中国饮食文化和食品工业发展简史》，1～6页，中国展望出版社，北京，1983年。

[2] 王尚殿编著，《中国食品工业发展简史》，山西科学教育出版社，太原，1987年。

[3] John Hawthorn, "Foundations of Food Scieuce", pp. 1～3, W. H. Freeman and Company, Oxford · San Francisco, 1981.

[4] Brennan, J. G. et al., "Food Engineering Operations", 2nd ed., Reprintied, Applied Science Publishers, Ltd., London, 1979.

[5] Brian M. McKenna, "Engineering and Food", Elsevier Applied Science Publishers, Lodon · New York, 1984.

[6] Rittenberg, J. H., "Development & Application of Immunoassay for Food Analysis", P ～ V, Elsevier Applied Science Publishers, London. New York, 1990.

[7] Owen R. Fennema, "Food Chemistry", 2nd ed., pp. 5～7, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.

[8] Michael J. Lewis, "Physical Properties of Foods and Food Processing System", pp. 13～14, Ellis Horwood Limited, New York, 1990.

[9] Rao, M. A., Rizvi, S. S. H., "Engineering Properties of Foods", 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.

[10] Mistry, B. S., Min, D. B., "Oxidized Flavor Compounds in Edible Oils", in Charalambous, G. (ed.), "Off-flavors in Foods and Beverages", pp. 171～209, Elsevier, Amsterdam, 1992.

[11] Fujimaki, M., Namiki, M., Kato, H., "Amino-carbonyl Reactions in Food and Biological Systems", pp. 3～9, Kodansha, Ltd., Tokyo; Elsevier, Amsterdam, 1985.

[12] 天津轻工业学院、无锡轻工业学院合编，《食品生物化学》，1～4页，轻工业出版社，北京，1981年。

[13] R. Paul Singh, Dennis R. Heldman, "Introduction to Food Engineering", Academic Press, Inc., 1984.

[14] J. Clair Batty, Steven L. Folkman, "Food Engineering Fundamentals", John Willy & Sons. Inc., New York, 1983.

[15] Cautarelli, C., Peri, C., "Progress in Food Engineering", p. 1, p. 7, p. 13, Forster-Verlag AG/Forster Publishing, Ltd., Switzerland, 1983.

[16] Kenneth J. Valentas, Leon Levine, J. Peter Clark, "Food Processing Operations and Scale-up", Marcel Dekker, Inc., 1991.

[17] Marcus Karel, "The State of Food Engineering at the Turn of the Millennium", in "1996 IFT Annual Meeting Book of Abstracts", p. 47-1, 1996.

[18] Earle, R. L., "Unit Operations in Food Processing", 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, 1983.

[19] Arthur W. Farrall, "Food Engineering Systems", The AVI Publishing Co., Ltd., Westport, 1979.

[20] Mia Schellekens, "New Research Issue in Sous-vide Cooking", *TFST*, 7(8), 256(1996).

[21] Charles W. Felix, "Food Protection Technology", pp. 387～391, Lewis Publishes, Inc., 1986.

[22] Thomas E. Szemplenski, "Recent Progress in Aseptic Processing of Food", in Gaonker, A. G. (ed.), "Food Processing, Recent Developments", pp. 197～207, Elsevier, Amsterdam, 1995.

[23] Hayashi, R., "Advances in High Pressure Food Processing Technology in Japan", in Gaonker, A. G. (ed.), "Food Processing, Recent Developments", pp. 185～195, Elsevier, Amsterdam, 1995.

[24] Derek F. Dinnage, "Aseptic Processing —— Use of Olvmic Heating", in Allen Freed (ed.), "Changing Food Technology 3", p. 35, p. 37, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, 1990.

[25] Peter Zoltai, Peggy Swearingen, "Product Development Considerations for Ohmic Processing", *FT*, **50**(5), 263～266(1996).

[26] Celso, O., Bejaarano Walleus, Jin Venetucci, "Emerging Freezing Technologies", in Gaonker, A. G. (ed.), "Food Processing, Recent Developments", pp. 227～240, Elsevier, Amsterdam, 1995.

[27] Ferguson, P. H., "Membrane Processing in the Food and Diary Industries", in Field, R. W., Howell, J. A. (eds), "Progress Engineering in the Food Industry", pp. 237～246, Elsevier Applied Science Publishers, 1989.

[28] Gun Trägårdh, "New Developments in Membrane Processing", in Gaonker, A. G. (ed.), "Food Processing, Recent Developments", pp. 86～108, Elsevier, Amsterdam, 1995.

[29] Dick A. J. Starmans, Herry H. Nijhuis, "Extraction of Secondary Metabalities from Plant Matesial: A Review", *TFST*, 7(6), 193～195(1996).

[30] Framé, N. D., "The Technology of Extrusion Cooking", pp. 1～5, Blackie Academic & Professional, London, 1994.

[31] Usha R. Pothakamury, Gustavo V. Barbosa-Cánovas, "Fundamental Aspects of Controlled Release in Foods", *Trends in Food Science & Technology*, 6(12), 397, 403～405(1995).

基本参考文献

1. 中国大百科全书总编辑委员会《轻工》编辑委员会、中国大百科全书出版社编辑部编，《中国大百科全书·轻工》，中国大百科全书出版社，北京·上海，1991年。

2. Daniel N. Lapedes, "McGraw-Hill Encyclopedia of Food, Agriculture & Nutrition", McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

3. Sanley E. Charm, "The Fundamentals of Food Engineering", 3rd ed., AVI Publishing Co., Inc., 1987.

4. Carl W. Hall, Farrale, A. W., Rippen, A. L., "Encyclopedia of Food Engineering", 2nd ed., AVI Publishing Co., Inc., Westport, 1986.

shipin shajun

食品杀菌 Food Sterilization

见消毒剂和防腐剂。

shipin tianjiaji

食品添加剂 Food Additives

凌关庭 上海市食品工业研究所

1. **概论** …… 826
1.1. 定义 …… 827
1.2. 分类 …… 827
1.3. 法定编号 …… 827
1.4. 质量指标 …… 829
1.5. 毒性 …… 829
1.5.1. 安全性毒理学评价 …… 829
1.5.2. 有关食品添加剂毒性的不同看法 …… 830
1.6. 管理 …… 831
1.6.1. FAO/WHO 对食品添加剂的管理 …… 831
1.6.2. 美国、欧共体及日本对食品添加剂的管理 …… 831
1.6.3. 中国对食品添加剂的管理 …… 831
1.7. 发展展望 …… 832
2. **食品营养强化剂** …… 832
2.1. 营养强化剂在食品加工中的适用性 …… 834
2.2. 维生素类 …… 835
2.3. 氨基酸与含氮化合物类 …… 835
2.4. 矿物质类 …… 836
2.4.1. 碘 …… 836
2.4.2. 锌 …… 837
2.4.3. 铁 …… 837
2.4.4. 钙和磷 …… 837
2.4.5. 其他矿物质强化剂 …… 838
3. **调味剂** …… 838
3.1. 甜味剂 …… 838
3.1.1. 营养型天然甜味剂 …… 840
3.1.2. 营养型合成甜味剂 …… 841
3.1.3. 非营养型合成甜味剂 …… 841
3.1.4. 非营养型天然甜味剂 …… 844
3.2. 鲜味剂 …… 846
3.2.1. 氨基酸类 …… 846
3.2.2. 核糖核苷酸类 …… 847
3.2.3. 谷氨酸类和核苷酸类的协同增效作用 …… 848
3.2.4. 复合鲜味剂 …… 848
3.3. 咸味剂和代盐剂 …… 850
3.4. 苦味剂 …… 850
3.5. 辣味剂 …… 850
3.6. 其他调味剂 …… 850
4. **食用香料** …… 851
4.1. 天然香料 …… 852
4.1.1. 香辛料 …… 852
4.1.2. 天然提取香料 …… 852
4.2. 天然等同香料和人造香料 …… 853
4.3. 食用香料的进展 …… 853
5. **食用色素和发色剂** …… 854
5.1. 合成色素 …… 854
5.2. 天然色素 …… 855
5.3. 食用色素的进展 …… 858
5.4. 发色剂和发色助剂 …… 858
6. **酸度调节剂和整合剂** …… 859
6.1. 酸化剂 …… 859
6.2. 碱性剂 …… 860
6.3. 缓冲剂 …… 860
6.4. 整合剂 …… 861
7. **防腐剂、消毒剂和保鲜剂** …… 862
7.1. 防腐剂 …… 862
7.1.1. 酸型防腐剂 …… 862
7.1.2. 酯型防腐剂 …… 863
7.1.3. 无机防腐剂 …… 863
7.1.4. 生物防腐剂 …… 863
7.1.5. 乙醇 …… 863
7.1.6. 其他防腐剂及其进展 …… 863
7.2. 消毒剂 …… 864
7.3. 保鲜剂 …… 864
7.3.1. 果蔬保鲜剂 …… 864
7.3.2. 保鲜剂的进展 …… 865
8. **抗氧化剂** …… 866
8.1. 油脂的氧化和抗氧化剂的基本作用 …… 866
8.2. 氧化作用的催化和抑制因素 …… 868
8.3. 抗氧化剂的增效剂和协同作用 …… 868
8.4. 常用的抗氧化剂及增效剂 …… 869

8.4.1. 丁基羟基茴香醚 …… 870
8.4.2. 二丁基羟基甲苯 …… 870
8.4.3. 叔丁基对苯二酚 …… 870
8.4.4. 没食子酸酯类 …… 870
8.4.5. 生育酚类 …… 871
8.4.6. 茶多酚 …… 871
8.5. 抗氧化剂展望 …… 872
8.6. 除氧剂 …… 873
9. 漂白剂 …… 873
10. 乳化剂和增稠剂 …… 874
10.1. 乳化剂 …… 874
10.1.1. 乳化剂的HLB值和相关性质 …… 874
10.1.2. 常用HLB值和食用油脂乳化时适用的HLB值 …… 874
10.1.3. 各种乳化剂在食品加工中的主要作用和用量 …… 875
10.1.4. 进展 …… 876
10.2. 增稠剂 …… 878
10.2.1. 特点和进展 …… 878
11. 分离剂 …… 882
11.1. 抗结剂 …… 882
11.2. 澄清剂 …… 882
12. 赋形剂 …… 882
12.1. 固化剂 …… 882
12.2. 发泡剂 …… 883
12.3. 被膜剂 …… 883
12.4. 增容剂 …… 883
12.4.1. 代糖剂 …… 883
12.4.2. 代脂剂 …… 883
13. 品质改进剂 …… 883
13.1. 磷酸盐类 …… 884
13.2. 多羟醇类 …… 884
14. 胶姆糖基础剂 …… 885
15. 小麦粉处理剂和膨松剂 …… 886
15.1. 小麦粉处理剂 …… 886
15.2. 面团质量改进剂 …… 886
15.3. 化学膨松剂 …… 888
16. 酶制剂和酶活化剂 …… 889
16.1. 酶制剂 …… 889
16.1.1. 食品用酶制剂的主要品种和性质 …… 890
16.2. 酶活化剂 …… 891
17. 气体 …… 893
18. 食品加工助剂 …… 893
18.1. 消泡剂 …… 893
18.2. 脱模剂 …… 894
附表1 食品添加剂使用卫生标准 …… 894
附表2 食品营养强化剂使用卫生标准 …… 906
参考文献 …… 909
基本参考文献 …… 910

1. 概 论

随着食品工业的发展，食品添加剂已成为加工食品不可缺少的基料。它们对改善食品的质量、档次和色香味，对原料至成品的保质保鲜，对提高食品的营养价值，对新产品的开发，对食品加工工艺的顺利进行等方面，都起着非常积极的作用。

食品添加剂这一名词虽始于西方工业革命，但它的直接应用可追溯到一万年以前[1]。中国在远古时代就在食品中使用天然色素，如《神农本草》、《本草圖經》中即有用栀子染色的记载，在周朝时即已开始使用肉桂增香，北魏时期的《食經》、《齊民要術》中有用盐卤、石膏凝固豆浆等记载。

据统计，国际上使用的食品添加剂种类已达14000种，其中直接使用的约4000余种，常用的在1000种左右。

中国至1990年已公布批准使用的有1044种，其中包括食用香料703种。已批准使用的营养强化剂有75种以上。已制定国家标准的有139种，其中98种已于1993年列为强制性国家标准[2]。美国已批准使用的达2700多种，包括香料约2000种。

中国食品工业1994年的总产值约3950亿元，约比1993年增长17%，占全国工业总产值的9.7%[3]。据统计[4]，中国食品添加剂的总产量1993年约1000kt，产值70亿元（约占工业总产值的2%），其中味精330kt，柠檬酸120kt，酶制剂110kt，淀粉糖300～400kt，变性淀粉30～40kt，酵母25kt，食用香精15～20kt，山梨醇18～20kt，糖精12kt，苯甲酸钠10kt，合成色素1.0kt，天然色素3.0kt，木糖和木糖醇3kt，增稠剂2.5～3.0kt，乳化剂3.0～3.5kt，品质改良剂（面食加工用为主）7.5kt。

美国食品工业的产值位居各工业之首，80年代产值达1500亿美元，1990年达4000亿美元。美国1992年食品添加剂的销售额达39.5亿美元[5]，约占全球食品添加剂市场的一半，其中调味剂和风味增强剂（包括香料）为9.3亿美元，非营养性甜味剂9.0亿美元，食用胶和增稠剂4.8亿美元，食物纤维3.25亿美元，乳化剂2.25亿美元，防腐、抗氧化剂1.85亿美元，着色剂1.6亿美元，酶

制剂1.35亿美元，维生素0.9亿美元，保湿剂0.7亿美元，代脂品0.65亿美元，填充剂0.5亿美元，发酵剂0.5亿美元。日本每年的耗用量约400kt。在美国超市的9000多种加工食品中，几乎无例外地都使用食品添加剂。

食品添加剂在食品工业中的重要地位，体现在以下几方面。

(1) 以色香味适应消费者的需要，从而体现其消费价值。

(2) 随着消费者对营养学认识的不断提高，愿意以高价购买各种强化食品。

(3) 保鲜手段的提高，取得了比之罐头、速冻品更有效的、更经济的加工手段。

(4) 就业人员增加和单身家庭等因素，促使方便食品、快餐食品的高速度增长，其色香味和质量等均与食品添加剂有关。

食品添加剂近20年来已成为一门新兴独立的生产工业。它直接影响着食品工业的发展，故其价值远远大于自身的经济价值。但各国有关法规都禁止用添加剂来掩盖食品的败坏、损伤，或欺骗消费者。中国1987年1月施行的“食品添加剂卫生管理办法”第十三条也明确规定：“禁止以掩盖食品腐败或以掺杂、掺假、伪造为目的而使用食品添加剂。”此外，如能采用良好的作业规范(GMP)也能获得类似于食品添加剂的效果者，亦不应使用食品添加剂。

有关各种食品添加剂单体的化学结构、理化性能、制法、质量指标和分析方法、用途、限量、毒性等资料，在各国的法规、标准及国内外的有关专著中均有介绍[6~11]，因此这里仅就各类食品添加剂的概况、共性、相互之间的比较、有代表性的典型例子、经济现状及展望等作一概述。

1.1. 定　义

对食品添加剂的定义各国不尽相同，如某些国家和团体（包括欧共体各国，联合国食品添加剂法典委员会，CCFA）在食品添加剂的定义中，明确规定“不包括为改进营养价值而加入的物质”。而美国联邦法规(CFR)[8]中则不仅包括营养物质，还包括各种间接使用的添加剂(如包装材料、包装容器及放射线等)。在日本，将食品添加剂分为天然物和非天然物两大类。

中国在“食品卫生法（试行）”中规定，食品添加剂，“指为改善食品品质和色、香、味以及为防腐或根据加工工艺的需要而加入食品中的化学合成或者天然物质”，同时规定，“为增强营养成分而加入食品中的天然的或者人工合成的属于天然营养素范围的食品添加剂”称为“食品强化剂”，因此食品强化剂显然也属于食品添加剂范畴，但间接使用者则不列入“食品添加剂”。

1.2. 分　类

各国对食品添加剂的分类，不尽相同。

按中国“食品添加剂使用卫生标准”（GB 2760—86）的规定，分为防腐剂、抗氧化剂、发色剂、漂白剂、酸味剂、凝固剂、疏松剂、增稠剂、消泡剂、甜味剂、着色剂、乳化剂、品质改良剂、抗结剂、香料及其他，共16类。在1988~1990年先后发布的增补品种中又增加增味剂、保鲜剂、酶制剂、营养强化剂、被膜剂、抗凝剂、果蔬脱皮剂、其他加工助剂、水分保持剂、稳定和凝固剂、胶姆糖胶基物质共11类，前后共27类。根据中国食品添加剂分类和代码（GB 12493--90）的规定，分为酸度调节剂、抗结剂、消泡剂、抗氧剂、漂白剂、膨松剂、胶姆糖基础剂、着色剂、护色剂、乳化剂、酶制剂、增味剂、甜味剂、面粉处理剂、被膜剂、水分保持剂、营养强化剂、防腐剂、稳定和凝固剂、甜味剂、增稠剂及其他，共21类，但明确说明不包括食用香精和香料。后者另订有“食品用香料分类与编码”(GB/T 14156　93)，其中分天然香料、天然相同香料(包括单离与合成)和合成香料3类。此外，另订有“食品营养强化剂使用卫生标准”（GB 19880—94），其中包括氨基酸及含氮化合物、维生素类和矿物质类，共3类。

联合国粮农组织/世界卫生组织（FAO/WHO）至今尚未正式对分类作出规定，参考文献[12]基本上按用途划分，将添加剂分为20类，但其中乳化盐类（包括20种磷酸盐）、改性淀粉和磷酸盐类则以产品分类，致使乳化盐类与磷酸盐类在品种上基本重复。参考文献[13]亦按用途分为95类，较突出的有螯合剂（33种）、溶剂（分载体溶剂21种和萃取溶剂25种）和缓冲剂（46种）。

美国按“食品、药品和化妆品法”的规定分成32类，而在参考文献[7]中分为45类。

欧洲经济共同体（EEC，欧共体）的分类则较为简单[14]，共分为9类，将许多属加工助剂性质的添加剂均列为第9类辅类中。

由于各国分类方法和类别粗细的不同，各有其一定的局限性，实质上，许多食品添加剂具有多功能的性质，如三聚磷酸钠可用作组织改进剂、乳化剂、缓冲剂、螯合剂和稳定剂等，β-胡萝卜素既是营养强化剂，又是色素，要将它们局限地加以分类确实是困难的。因此，在美国FCC（食品化学药典）和FAO/WHO的分类中，往往将具有多功能的添加剂分别同时出现于其可能的用途分类栏下，这样既符合分类的原则，又便于使用者迅速查找。

1.3. 法定编号

对各种食品添加剂的统一编号，有利于迅速检索，尤其是电子计算机系统，同时也可弥补分类之不足和因名

称不统一等所致不必要的重复和差错。

最早采用编号系统的是EEC的E№，按EEC的分类从E100至E999，采用3位数字，由于容量有限，故对同类品，又有E×××a～等形式表示，而对改性淀粉又单独采用4位的E14××编号。这样编号似有一些零乱，且目前收编的仅296种，有关香料、营养强化剂等亦均未收编，但沿用已久，且可按商标法规定在应用添加剂的商品上只写E№而可不标具体名称，故要更改似亦有一定难度。

FAO/WHO在1983年曾发表过一套数字编码系统[15]，除色素外，基本上按食品添加剂的英文名称字顺排列，缺点是与分类无关，也无法补充，仅起到索引的作用，因此未能为许多国家（尤其是EEC各国）所接受。为此，1989年联合国食品法典委员会（CAC）第18次会议上通过了以E№为基础的国际数据系统（international numbering system——INS）。凡有E№者，INS编号绝大部分均与E编号相同，但对E编号中未细分的同类物作了补充，如表1所示。

表1 E№和INS №的同异举例

E№	INS №	名 称
E 450 a	INS 450 (i)	焦磷酸二钠
E 450 a	INS 450 (ii)	焦磷酸二钾
E 450 a	INS 450 (iii)	焦磷酸钠
E 450 a	INS 450 (v)	焦磷酸钾
E 450 a	INS 450 (vi)	焦磷酸二钙
E 450 b	INS 451 (i)	三聚磷酸钠
E 450 b	INS 451 (ii)	三聚磷酸钾
E 450 c	INS 452 (i)	多聚磷酸钠
E 450 c	INS 452 (ii)	多聚磷酸钾
E 450 c	INS 452 (iii)	多聚磷酸铵
E 340	INS 340 (i)	磷酸二氢钾
E 340	INS 340 (ii)	磷酸氢二钾
E 340	INS 340 (iii)	磷酸（三）钾
E 500	INS 500 (i)	碳酸钠
E 500	INS 500 (ii)	碳酸氢钠
E 500	INS 500 (iii)	碳酸氢二钠

由于E№中不包括香料和营养强化剂，因此INS中也没有这类编号。此外，INS虽然对某些没有E№的作了规定，如氮（INS 941）、氧化亚氮（INS 942），但还有不少已列入FAO/WHO允用名单的食品添加剂，均未能给予编号，如2-硝基丙烷、柠檬酸单甘酯等。INS的收取原则是："包括至少一个CAC成员国正式允许使用的添加剂的名单，无论是否已由FAO/WHO所属的食品添加剂专家联合委员会（JECFA）作过评价。"

美国、日本等没有对食品添加剂进行编号。但在美国联邦法规（CFR）[8]中为表示其是否能用及允许限量而有一法规的编号（CFR §×××），凡美国农业部（USDA）批准的收于第9卷中，编号§3××.××，凡FDA批准的收于第21卷中，编号§172～184，因用途和限量等不同而可出现同一物质具有若干编号，如丙酸钙的编号有§318.7、§318.147、§181.23、§184.1221等，因此严格地说，不能认作食品添加剂的编号。此外，将许多香料统收于§172.515（合成香料）和§182.10～182.20（天然香料）中，无法区分。但美国食用香料制造者协会（FEMA）自1960～1985年陆续分14次发表了属于公认为完全的（GRAS）各种香料名单[16]，按字顺排列给予编号，并拟定限量，共1754种，已取得FDA的批准而作为法定编号。

中国于1990年公布"食品添加剂分类和代码"（GB 12493—90），采用五位数字表示法，前两位数字为类目标识，小数点以下三位数字表示在该类目中的编号代码。这种编号系统有比INS或EEC系统大得多的容量。小数点后的第1位似兼有第2级分类的意图，如01.1为酸类、01.2为碱类、01.3为缓冲剂。略感困惑的是同一样添加剂（如焦糖色和二氧化碳）由于制法的不同而各用了三个代码（08.108～08.110，17.014～17.016），因为不少食品添加剂均可由不同原料、不同方法制成，如β-胡萝卜素，有从藻类提取的、有从蔬菜提取的、有合成的，它们的质量可以有区别，但就食品添加剂这一物质而言，却都是同一的。此外，对各种色淀均与其色素共用一代码，这似乎是两种添加剂共用一代码。在该国家标准的适用范围中写明"适用于食品添加剂的信息处理和情报交换工作"，这无疑是十分正确的。唯一似感遗憾的是该GB"参照采用FAO/WHO食品法典委员会CAC/vol XIV（1983）年文件"，但实际上该文件因并未能取得各国的认可而不得不作废，代之以上述以E№为基础的INS编号。因此，作为信息处理或情报交换，无法与国际接轨。当然，INS的公布并没有多长时间，是否还会作大的改动亦未可知，GB 12493的公布对中国国内，仍不失为一个统一的代码系论，只是目前编入代码的仅194种，而至1990年已公布准用的共有341种（香料除外），作为信息处理的要求来说似乎慢了一些。

除上述各种编号之外，尚有用于着色剂的C. I.（染料索引，Colour Index）编号，1975年重新制订了各种合成染料的统一编号，又为各类染料制定了分类编号，如柠檬黄的系统号为C. I. 19140，分类号为"C. I. Food Yellow 4"。美国食品、药物和化妆品法规中也对合成色素（指规定需许可证者）有一分类号，用FD & C表示，如柠檬黄的编号为"FD & C Yellow № 5"。此外不少著作中（包括联合国粮农组织1992年公布的"食品添加剂规范汇编"[6]、FCC-Ⅱ的2～4次增补本[7]）均标明有CAS登录号，以利于进一步查找有关资料。

1.4. 质量指标

质量指标是各种食品添加剂能否使用和保证消费者健康的关键。联合国的食品添加剂法典委员会和 JE CFA，至 1993 年止，共编有标准 565 种。另在各食品添加剂标准右上角用“CXAS/19××”字样标明该添加剂由 CAC 批准的年份。美国则由 FDA 制订法规，然后通过《食品化学品法典》(FCC) 予以公布，至 1994 年止，共编制公布标准 924 种。中国则由中国食品添加剂标准化技术委员会审定，由卫生部、化学工业部、轻工业部、林业部等批准后再报国家标准局编制国家标准的编号 (GB)，食品添加剂大部分国家标准于 1993 年均列为强制性标准[2]，占已制定国家标准 139 种中的 98 种。

在质量指标中，一般分为外观、含量和纯度 3 个方面，有的还包括微生物指标和黄曲霉毒素等毒物指标。在纯度及指标中一般均有铅、砷、重金属乃至铬、铜、镉、汞、锌等有害金属指标。个别的还有 4-甲基咪唑、氰化物等有毒物质，此外则有干燥失重、灼烧残渣、不溶物、残存溶剂等等指标。

FAO/WHO 曾于 1978 年编制出版了《对 JECFA 质量指标的分析法》，1983 年又出版了第 1 次增补本，1991 年出版了第 2 次全面的新版本[17]，其中不但规定了各种质量指标的通用测试方法，还规定了试剂的制备和通用鉴别试验方法。美国的 FCC 中也有相似的详细介绍，但两者内容和方法不尽相同。切实遵守各国对各种食品添加剂标准中所载明的分析方法是十分重要的。

由于各种精密仪器分析的迅速发展，如原子吸收分光光度法，GC、LC、GLC、HPLC、TLC、IR 及 UV 等已在很大程度上取得了普及，因此在各国的标准中，往往用这些方法来取代原来老的化学分析法，还为此而对原标准进行修订并重新公布，这在 FAO/WHO 和 FCC 中最为明显。因此利用或参考各国标准时，务必注意是否有内容已更新的标准和分析方法。

1.5. 毒　性

1.5.1. 安全性毒理学评价

毒性和安全性是食品添加剂的命脉。对食品添加剂能否使用、使用范围和最大使用量，各国都有严格规定，受法律制约，以保证其安全使用。中国卫生部于 1985 年 9 月 23 日公布了“食品安全性毒理学评价程序 (试行)”，该评价程序参照国际上通用法则规定包括 4 个阶段：a. 急性毒性试验；b. 蓄积毒性和致突变试验；c. 亚慢性毒性 (包括繁殖、致畸) 试验和代谢试验；d. 慢性毒性 (包括致癌) 试验。

由于食品添加剂有数千种之多，有的沿用已久，有的已由 FAO/WHO 等国际组织做过大量同类的毒理学评价试验，并已得出结论。因此中国规定，除创制的新化学物质一般要求进行 4 个阶段的全部试验外，对其他食品添加剂可视国际上的评价结果等分别进行不同阶段的试验。如香料部分，规定凡 WHO 已建议批准使用或已制定日许量 (ADI) 者，以及美国香料生产者协会 (FEMA)、欧洲理事会 (COE) 和国际香料工业组织 (IOFI) 等 4 个国际组织中的 2 个或 2 个以上允许使用的，在进行急性毒性试验后，参照国外资料或规定进行评价即可。

其中最有代表性的，也是国际上公认的主要毒性 (安全性) 指标为 ADI、LD_{50}和 GRAS (公认安全物质)。

(1) 日许量　日许量即每日允许摄入量 (acceptable daily intakes —— ADI)，单位为 mg/ (kg 体重·d)，简写为 mg/kg。它是国内外评价食品添加剂安全性的首要和最终依据。主要由 JECFA 根据各国所用食品添加剂的毒性报告和有关资料自 1957 年起陆续制订。CCFA每年年会的主要讨论内容之一，就是对 JECFA 所提出的某些食品添加剂的 ADI 作出评价、修改或撤消原规定的决定，今后还将继续。各国对此亦已普遍接受。

据 JECFA 确定 ADI 是根据动物 (大鼠、小鼠等) 近乎一生的长期毒性试验中所求得的最大无作用量 (MNL)，取其$^1/_{100}$～$^1/_{500}$作为 ADI 值。所以仅取$^1/_{100}$～$^1/_{500}$作为人的安全率，这是考虑到人和动物之间的感受不同；人中有病人和幼弱者等耐力低下者，某些食品添加剂之间在毒性方面也有相加甚至相乘作用等因素制定的。即对动物的 MNL 值，应不同于对人的 ADI 值，并根据经验数据取$^1/_{100}$～$^1/_{500}$作为安全率。

此外，各国在制订食品添加剂使用标准时，常根据各国饮食习惯，取平均摄食量的数倍作为人体可能进食的依据。例如，糖精钠对小鼠的 MNL 值为 500mg/kg，FAO/WHO 规定 (1984，暂定) ADI 值为 0～2.5mg/kg，其安全率为 1/200。如一般成人体重以 70kg 计，则 ADI 值为每人每天摄入 175mg。中国 GB 2760—86 规定用于面包、饼干等的最大允许使用量为 150mg/kg。一般成人每天对面包、饼干的最高摄食量约为 0.5kg，则每人每天的最大摄食量相当于 75mg，为 ADI 值的 43%。

按 JECFA 推广的“丹麦预算法 (DBM)”来推算每一种食品添加剂的最大使用量，可概括为[18]：

a. 食品添加剂的最大使用量＝40×ADI。

b. 加工食品中添加剂的最大使用量＝80×ADI (假定一半新鲜食品不含该添加剂)。

c. 少数加工食品中的添加剂最大使用量＝160×ADI。

d. 个别加工食品中的添加剂最大使用量＝320×ADI。

(2) 半数致死量　半数致死量 LD_{50}是判断食品添加剂安全性的第 2 种常用指标，也是任何食品添加剂都必须进行的毒理学评价中第一阶段急性毒性试验的指

标。LD_{50}与毒性强度之间的比较关系如表2所示。

表2 LD_{50}与毒性强度之间的比较

毒性程度	LD_{50}（大鼠，经口）mg/kg	对人的推断致死量 g
极大	<1	约0.05
大	1～50	5～10
中	50～500	20～30
小	500～5000	200～300
极小	5000～15000	500
基本无害	>15000	>500

如食盐的LD_{50}为5250mg/kg、味精为19900mg/kg。

由于人和动物之间的感受性不同，即使在供试的动物之间也有很大差异。如据同一试验者报道，麦芽酚对小鼠经口的LD_{50}为550mg/kg，而对大鼠经口为1410mg/kg。因此，LD_{50}只能作为参考值，其价值远低于ADI值。此外，LD_{50}仅系急性毒理试验的结果，不代表亚急性和致畸突变性等毒理情况。

(3) 公认安全物质（GRAS） 美国FDA将FEMA推荐的1754种香料列为GRAS，另有300余种非香料的食品添加剂列为GRAS，于每年出版的"美国联邦法规索引"（CFR）中公布。

按美国FDA规定，凡属GRAS者，均应符合下述一种或数种范畴：

a. 在某一天然食品中存在者。

b. 已知其在人体内极易代谢（一般常量范围）者。

c. 其化学结构与某一已知安全的物质非常近似者。

d. 在广大范围内证实已有长期安全食用历史者（即在某些国家已安全使用30年以上者）或符合e.条者。

e. 同时具备下列各条件者：(a) 在某一国家最近已使用10年以上者；(b) 在任一最终食品中的平均最高用量不超过10mg/kg者；(c) 全国（指美国）的年消费量低于454kg者；(d) 从化学结构、成分或实际应用中均证明在安全性方面是没有问题的。

FEMA在公布GRAS名单[16]的同时，并规定了使用范围和最大允许用量。并对每一种香料均编上FEMA的程序编号，故凡列入编号者，即属GRAS范围。

1.5.2. 有关食品添加剂毒性的不同看法

按照上述评价所得出的结论，应该认为是科学、严密、可靠和安全的。但由于种种原因，各国都还存在着不同的看法。

认为有害或怀疑有害的理由之一是确实发生过不少由于对食品添加剂使用不当而造成的许多食物中毒事件。如1995年日本有12344名婴儿因食用含砷量超标的磷酸氢二钠所加奶粉而引起砷中毒，其中有130多名因脑麻痹而死亡，有的导致严重残废或发育畸形。又如日本于1951年开发AF-2防腐剂（硝基呋喃类化合物）用于鱼肉香肠，其保鲜效果良好，1965年开始批准使用，后来证明AF-2为强变异源和致癌物而被禁用，但其潜伏影响无法估计并已不可挽回。其他如水果保鲜剂OPP超标及面包中溴酸钾事件等等[19]。

其理由之二是不少食品添加剂原来认为是安全的，但随着科学检测手段的日趋精密而得出相反的结论，如曾用作防腐剂的硼砂、硼酸、水杨酸等等，均已被禁用。在美国联邦法规[8]中专门有一节，规定不准用作食品添加剂或不得用作食品的名单。目前已列为准许使用（或暂时允许使用）的，将来也可能会发现新的情况而被列入禁用名单。有的目前已有很大的争论，如糖精钠于70年代发现有引起实验动物致膀胱癌可能，为此，美国根据法规中禁止使用任何能引起实验动物癌症的食品添加剂的规定，于1977年向国会立法机构提出禁用提案。后来FAO/WHO于1984年制订了ADI值（暂定），EEC于1987年12月重新批准使用[20]，美国FDA也于1991年撤消了禁用申请，但它的安全性依然受到人们的怀疑，再加上它有苦味的不良作用，致使用者日趋减少，中国亦于1991年宣布控制、压缩糖精的生产。

相反，也有不少人认为按现有标准使用食品添加剂是完全安全的。Taylor[21]认为，在食品中加入食品添加剂不仅没有产生任何明显的不良效果，而且在它的扩大使用过程中，人们总的健康水平和平均寿命持续提高，因此食品添加剂能使食品达到其最高的营养价值。有人提出[22]，添加剂的好处常被忽略，而它们的危险却常被夸大，相当一部分添加剂由于安全问题被禁止，但实际上还未发现任何因添加剂引起的疾病。甚至有人提出[23]，对食品化学品的安全评价历来是通过动物喂养试验的结果来估计的，但在动物身上估计尚不致命的有害作用不是准确的科学结果，当将动物试验外推到人类时，即使在最佳的条件下也会带来很大的误差，食品中危害源最大的是微生物污染和营养不平衡，它比环境污染的危险要大1000倍，比来自农药残留和食品添加剂的危险大10万倍。并提出如何来权衡食品添加剂的潜在危害和其在健康、感官质量、价格方面的好处？如亚硝酸盐会生成致癌的亚硝胺，但也会抑制致命的肉毒杆菌和提高商品价值，何况在人的唾液、胃液中也存在有亚硝酸盐。

这里涉及到这样几个问题。

(1) 所使用的食品添加剂的商品质量是否符合法定规定。

(2) 使用食品添加剂时是否严格遵守法定的使用范围和最大允许使用量。

(3) 应与间接进入食品的外来物（如农药残留、兽药、包装材料迁移物、谷物的霉菌毒素）及食品中天然存在的有害成分与所用食品添加剂相区别。

(4) 是否属于食品在加工过程中由热分解所产生的诱变性物质。

(5) 应该理解“绝对安全，实际上是不存在的”(见中国卫生部“食品安全性毒理学评价”)，无论是天然的还是合成的，只要摄入量充分大和（或）食用时间足够长，都会在一些人身上引起有害的结果，包括食盐、糖、动物脂肪等等一般认为“绝对安全的”天然物质。因此各种食品添加剂的使用都有一个适量的问题，包括维生素等营养强化剂。

(6) 婴儿代乳食品中不得使用色素、香精和糖精类。

此外，崇尚天然食品固然是对的，但也应考虑到天然的未必一定安全（如黑胡椒中的致癌物黄樟素）。另外从 FAO/WHO 制订的 ADI 值来看，如天然的姜黄素为 0～0.1，胭脂树橙为 0～0.065，而合成品亮蓝却高达 0～12.5，柠檬黄为 0～7.5。斑蝥黄 1974 年 ADI 为 0～25，1983 年降至 0.05（暂定），1989 年由于发现能沉积于视网膜上而取消了 ADI 值。因此，对毒性的理解不能仅以天然或合成来判断。

从经济和安全角度来看，用天然原料生产的抗坏血酸价值约 1000 元/g，而合成者仅 10 元/g，其安全性、质量也有保证，故目前各国所用的均为合成品。

当然，努力研究和开发更多低毒、实际无毒的食品添加剂，是从事食品添加剂工作者义不容辞的责任和义务。

1.6. 管　理

1.6.1. FAO/WHO 对食品添加剂的管理

联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)在 1955 年 9 月日内瓦联合召开第一次国际食品添加剂会议，商讨有关食品添加剂的管理和成立世界性国际机构等事宜。1956 年在罗马成立了 JECFA，由世界权威专家组织以个人身分参加，以纯科学的立场对世界各国所用的食品添加剂进行评议，并将评议结果于“FAO/WHO, Food and Nutrition Paper —— FNP”不定期报告上公布，会议基本上每年召开一届，至 1993 年已召开 41 届。1962 年 FAO/WHO 联合成立了“食品法典委员会(CAC)”，下设有“食品添加剂法典委员会(CCFA)”，后者也定期召开会议，对 JECFA 所通过的各种食品添加剂的标准、试验方法、安全性评价等进行审议和认可，再提交 CAC 复审后公布。以期在广泛的国际贸易中制定统一的规格和标准，确定统一的试验方法和评价等，克服由于各国法规不同所造成贸易上的障碍。

由于联合国是一种松散型的组织，其所属机构所通过的决议只能作为向各国推荐的建议，不具备直接对各国起到指令性法规的作用，因此，各国仍自行制订各自的相应法规标准。

1.6.2. 美国、欧共体及日本对食品添加剂的管理

美国最早于 1908 年制订有关食品安全的食品卫生法，于 1938 年增订成“食品、药物和化妆品法”，1959 年颁布“食品添加剂法”等，分别由美国食品与药物管理局(FDA)和美国农业部（USDA）贯彻实施。这些联邦法规对食品添加剂方面的主要作用是建立“允许使用范围、最大允许用量和标签表示法”定期公布，并于每年 4 月 1 日出版的《美国联邦法规索引-CFR》[8]中汇总公布。有关 USDA 所辖的肉禽制品发表于 Title 9 CFR 上，其他的发表于 Title 21 CFR 上。此外，FDA 根据美国食用香料制造者协会（FEMA）的建议属于 GRAS 者亦同样于 21 CFR 上公布，对于各种食品添加剂的质量标准和各种指标的分析方法等，由 FDA 所属“食品化学品法典委员会(Committee on Food Chemicals Codex)”管理，由美国国家科学院出版社不定期出版《食品化学品法典（FCC)》，由 FDA 认可。

美国在 1959 年颁布的“食品添加剂法”中规定，除已列入 GRAS 者外，出售食品添加剂之前需经毒理试验，食品添加剂的使用安全和效果的责任由制造商承担，凡新的食品添加剂在得到 FDA 批准之前，绝对不能生产和使用。

美国 FDA，欧共体的欧共体食品科学委员会[14,20]，日本厚生省也都作出一些相应的管理规定。

1.6.3. 中国对食品添加剂的管理

中国于 1973 年成立“食品添加剂卫生标准科研协作组”，开始有组织、有计划地管理食品添加剂。1977 年制订了最早的“食品添加剂使用卫生标准（试行），GBn 50—77”，1980 年在原协作组基础上成立了“中国食品添加剂标准化技术委员会”，并于 1981 年制订了“食品添加剂使用卫生标准，GB 2760—81”，于 1986 年增补内容后修改为 GB 2760—86。从 1988 年开始每年召开会议作出补充。另于 1986 年颁布了“食品营养强化剂使用卫生标准（试行)”，1994 年公布“食品营养强化剂使用卫生标准，GB 19880—94”，上述各标准均由卫生部批准后公布实施。

台湾地区 1967 年颁布食品添加物管理规则，1992 年修订了“食品添加物使用范围及用量标准”[24]。

中国对生产、使用新的食品添加剂的主要审批程序为：生产或研制单位提出安全性评价等申请资料，经省、市、自治区一级卫生部门提出初审意见，再报送中国食品添加剂标准化技术委员会秘书处，由卫生部食品添加剂标准科研协作组组织预审，中国食品添加剂标准化技术委员会审定，经卫生部批准后列入食品添加剂使用卫生标准。

1.7. 发展展望

中国食品工业的总产值近年来正以年递增率15%左右的速度快速发展，按此速度，至2000年的总产值可望达到9000多亿元，比1994年的3950亿元增加5000亿元。按中国目前食品添加剂的销售额约占加工食品销售额2%的比例计算（美国为1%），中国至2000年时食品添加剂的销售额可望达到180亿元。

随着消费和认识水平的提高，人们对营养、方便、快餐、多样化和安全方面的要求愈来愈高，在这些方面食品添加剂将起着不可缺少的地位，也将是食品添加剂工业发展的主要方向。

目前已批准公布的食品添加剂品种仅1044种，与美国的2700种有相当距离，除努力开发特有的新品种之外，借鉴国外的品种也是必要的。

在开发新品种方面，适应消费者崇尚天然的心理是应该优先考虑并努力的，但对合成品也不能偏颇，问题在于安全、使用效果和经济性。近年来中国开发了许多天然色素，取得了很大的成绩，但有一部分由于在使用效果和价格上缺乏竞争力而不得不处于停滞状态，因此，在新产品的开发设计时应作冷静和科学的分析判断。

中国国内生产的各种添加剂质量，与国际上也有距离，这涉及到生产工艺、设备、人员素质等方面，需要各方面的努力。

国家标准是生产者的准绳，国标中有不少食品添加剂的质量指标低于国际标准。如中国大量生产并出口的海藻酸钠，国标的水不溶物为≤3.0%，灰分为30%～37%，而FAO/WHO(1993)分别为≤1%和18%～27%。这样在成品的透明度等上就无法与国际上的产品相比。此外，FAO/WHO的指标中有产生CO_2量及相当于海藻酸钠含量二个指标，而国标却没有，这是一项非常重要的"含量"指标，缺此就无法判断其纯度。类似的情况还很多，这就要求生产者在质量上再花大力气，争取使GB全面达到国际通用标准。

国家标准编制的步伐也有待加快，以利于添加剂工业的快速发展和保证食品工业的使用和发展。

许多学者针对现状发表过许多积极的建议。如尹宗伦[25]以《对发展我国食品添加剂工业的几点认识》为题提出以下几点。

(1) 应将食品添加剂视为加工食品的基本配料予以重视。

(2) 应按食品工业用户的需求，来设计、制备、供应相应的食品添加剂，发展市场导向作用，并加强应用试验的力量。

(3) 加强复配技术，发挥互补、增效作用。

(4) 加强技术服务，使能正确使用。

(5) 发展和开发具有中国特色的产品，尤其是独创的复配型产品和特殊的生理活性物质。

(6) 强调食品制造业者与食品添加剂业者的联手开发，缩短与国际上的差距。

2. 食品营养强化剂

按中国食品卫生法规定，营养强化剂指为增强营养成分而加入食品中的天然的或者人工合成的属于天然营养素范围的食品添加剂。其目的是用于平衡天然食品中某些营养素的不足，以强化天然营养素的含量，补偿加工中的损失，提高食品的营养价值，以增补人体对天然营养素的需要，防治由于缺乏某种天然营养素所导致的各种特殊疾病。

所谓天然营养素，是指维持人体正常功能、生长发育和劳动所需的各种天然食物中所含的物质。包括蛋白质、碳水化合物、脂肪、维生素、矿物质、水和氧气。在食品中可能缺乏而实际需要强化的营养素则为氨基酸及含氮化合物、维生素和矿物质3大类。常用的强化用氨基酸及含氮化合物包括8种人体必需的氨基酸(及其衍生物)和牛磺酸。常用的维生素强化剂有维生素A、B_1、B_2、B_6、B_{12}、C、D、E、K、烟酸、烟酰胺、胆碱和肌醇等。常用的矿物质强化剂有铁、钙、锌、碘、硒、镁、铜、锰等的各种化合物。有一段时间曾将有机锗算作食品添加剂，但它既不是天然营养素，又无确凿的临床效果，故自1994年起不再认为属营养强化剂。

在所有的天然食品中，没有一种食品可以单独食用后即能满足人体全部营养素的需要。加上地理、环境、生活习惯等因素，均可导致某种或某些营养素的缺乏或不足。此外人体在不同时期对营养素的要求也不相同。因此在膳食结构方面不单要强调混食而不是偏食，也需要进行必要的营养素强化或补充，尤其是对婴幼儿、青年、孕产妇、老年人等，使之在某一种（如人工喂养用的牛乳）或较少种类的食品中获得较为全面的营养。

据中国卫生部1985～1989年对七省学龄前儿童营养监测结果：身材矮小儿童发生率12.4%～76.4%，低体重发生率6.9%～44.3%，消瘦儿童发生率5%以下，6～12个月儿童的贫血发生率为30%～70%。

美国在30年代开始在食盐中加碘以防治流行的地方性甲状腺肿；在牛奶中加维生素D以防治幼儿佝偻病。日本从30年代开始用硫胺素来强化大米，以治疗因大米在加工和烹饪中损失硫胺素所导致的脚气病，自1981年起用多种维生素强化的大米在市场上出现。据分析，一种用维生素B_1、B_2、B_6、E、烟酸、泛酸和钙、碘强化的大米，其营养水平高出普通大米200倍。

在施行食品强化时，应遵循以下基本原则。

(1) 在相当数量的人群中，所摄入的营养素低于膳食中应有水平。

(2) 用于补充营养素的食品，其消费量应在他们的

膳食中占有相当大的比例。即要有针对性。应根据地区、人群对象等实际缺乏情况和程度的不同实施不同程度的强化。如玉米主食区、婴幼儿食品等。

(3) 所加的营养素必须是生理上可利用的。

(4) 应符合营养学原理。以中国营养学会 1988 年 10 月修订的"推荐的每日营养素供给量"(RDA)[26]为依据，强化量应为 RDA 值的⅓～1。强化后的食品应保持营养素之间的合理平衡和相互影响（如各种氨基酸之间的平衡，各种发热量营养素之间的平衡，钙磷比例等）。

(5) 应达到预期的营养效果。应经常调查对强化产品的反映或进行营养效果的调查测试。

(6) 保证食用的安全性。防止因过量摄入而导致中毒。严禁以盈利为目的的滥加和夸大甚至虚假宣传。

(7) 保证加工、贮存、销售过程中的保存率或有效率。如采用稳定性高的硫胺素硝酸盐代替硫胺素盐酸盐，用抗坏血酸磷酸酯镁代替还原型抗坏血酸。

(8) 不影响食品原有的风味、感官性质和经济承受力。

(9) 不是等到因严重缺乏而导致病态时作为药物使用，而是要在正常的日常饮食中使消费者能获得营养平衡的正常供应。

(10) 对于强化剂的载体，应选用食用面广、消费量大、适于强化和在加工、贮藏中变化较小的食品，常用的为主食、乳、调味料、饮料和各种专用食品。

中国"食品营养强化剂使用卫生标准，GB 19880—94"(包括 1994 年增补品种)中规定可用的共约 76 种。其中氨基酸及含氮化合物 3 种，维生素 29 种，矿物质 44 种。同时规定了各种强化剂的使用范围和最大使用量。

美国 FDA 1982 年规定允许添加的营养素共 22 种，具体使用范围和最大允许量在 CFR 中有明确规定。日本 1988 年规定允许使用的有氨基酸 21 种，维生素 29 种，矿物质 24 种。

由美国食品营养委员会和食品营养局制定实施的食品强化计划，在小麦粉、面包、去胚芽米、精米及加工谷类食品中可添加硫胺素、核黄素、烟酸和铁；在脱脂牛乳、脱脂奶粉中可添加维生素 A 和 D；在牛乳中可添加维生素 D；在人造奶油中可添加维生素 A；食盐中可添加碘；水中氟化物含量低的地区可加氟化物。

由于婴幼儿的体质、饮食等特殊性，因此对婴幼儿食品的强化是强化食品中最重要的。因为不少强化剂如维生素 E、生物素、烟酸等，对成人来说在正常饮食情况下是不会缺乏的。美国在 1986 年修订的"婴儿配制食品法规"(Infant Formula Act) 中，对各种营养素的最高、最低强化量有所规定（表 3）。

其中生物素、肌醇和胆碱的最低量仅适用于无乳配方。脂肪所占热量的比例应在 30%～54%之间，亚油酸所占的热量比例应不低于 2.7%。维生素 E 的量应不低于 0.7IU/g 亚油酸。在不低于 1.8g/100kcal 的蛋白质中，应配不低于 15μg 维生素 B_6/g 蛋白质，维生素 K 只能采用植物甲萘醌（亦称维生素 K_1，或叶绿醌）。钙与磷之比应为 1.1～2.0。

表 3　美国对婴儿配制食品的营养强化规定（以每 100kcal 计）

营养物质	数　量	营养物质	数　量
蛋白质	1.8～4.5g	生物素	1.5μg 以上
脂肪	3.3～6.0g	胆碱	7mg 以上
亚油酸	300mg 以上	肌醇	4mg 以上
维生素 A	250～750IU	钙	60mg 以上
维生素 D	40～100IU	磷	30mg 以上
维生素 C	8mg 以上	镁	6mg 以上
维生素 K	4μg 以上	铜	60μg 以上
维生素 E	0.7IU 以上	碘	5～75μg
硫胺素	40μg 以上	钠	20～60mg
核黄素	60μg 以上	钾	80～200mg
维生素 B_6	35μg 以上	氯	55～150mg
维生素 B_{12}	0.15μg 以上	铁	0.15～3.0mg
烟酸	250μg 以上	锌	0.5mg 以上
叶酸	4μg 以上	锰	5.0mg 以上
泛酸	300μg 以上		

注：1cal=4.1868J，1IU=1μmol/min。

为了更好地适量强化各种营养强化剂，在一些国家的食品标签法中都有明确的规定，如在标签上应标明内容物一次食用建议量中某些营养素的含量相当于规定 RDA 的百分率。

美国、加拿大、欧共体对营养强化食品标签上应标明的各种营养素的 RDA 值（基准值）见表 4。

表 4　美国、加拿大、欧共体对营养强化食品标签上应标明的各种营养素的 RDA 值

营 养 素	美国①RDI₄	加拿大②	欧共体④
维生素 A	5000IU	1000RE	1000μg
维生素 D	400IU	5μg	5μg
维生素 E	30IU	10mg③	10mg
维生素 C，mg	60	60	60
核黄素，mg	1.7	1.6	1.6
硫胺素，mg	1.5	1.3	1.4
烟酸，mg	20	23	18
维生素 B_6，mg	2	1.8	2
维生素 B_{12}，μg	6	2	3
叶酸，μg	400	220	400
生物素，mg	0.3		0.15
泛酸，mg	10	7	6
钙，mg	1000	1100	800
铁，mg	18	14	12
磷，mg	1000	1100	800

续表

营养素	美国①RDI$_s$	加拿大②	欧共体③
碘，μg	150	160	150
镁，mg	400	250	300
锌，mg	15	9	15
铜，mg	2.0		

① 成年人及4周岁以上儿童。美国于1994年5月8日实施用“每日摄取参考值（RDI$_s$）”代替RDA值，各项指标的绝对值不变[27]。

② 成年人及2周岁以上儿童。

③ *dl*-α-生育酚的当量值。

④ 提出单位：Off. J. Eur. Community, No. C282, Nov. 1988。作为非营养素使用者不需标入（如在肉类中作为发色剂使用的抗坏血酸钠）。

注：

维生素A：RE(视黄醇当量)=1μg 视黄醇，
=6μg β-胡萝卜素，
=12μg 其他维生素A原的胡萝卜素，
=3.33IU（得自视黄醇），
=10IU（得自β-胡萝卜素），
=1.147μg 视黄醇乙酸酯，
=1.546μg 视黄醇棕榈酸酯。

维生素D：1mg=40IU。

维生素E：1mg *dl*-α-生育酚=1IU，
1mg *dl*-α-生育酚=0.67 α-生育酚当量，mg。

烟酸当量(NE)=1mg 烟酸或尼克酰胺，
=60mg 色氨酸。

美国在各种食品中所加营养强化剂的量所占RDI$_s$的比例举例如表5。

表5 美国各种食品中所加营养强化剂的量与所占RDA的比例举例[28]

食品	营养素	每一份食品所加水平
果汁	维生素C	1 RDA
蔬菜汁	维生素C	1 RDA
水果饮料	维生素C	1 RDA
	各种维生素	1/4 RDA
	铁	与原果汁中含量相当
	钙	与原果汁中含量相当
	磷	与原果汁中含量相当
脱水果蔬	维生素C	恢复至原含量
供膳食用食品	各种营养素	1/3 RDA

续表

食品	营养素	每一份食品所加水平
人造奶油	维生素A	强化至奶油含量
	维生素D	1/4 RDA
	维生素E	1/4 RDA
牛奶(含脂量改变过的)	维生素A	恢复至原含量
	维生素D	1/4 RDA
谷类制品	各种维生素和矿物质	恢复至原含量或1/4～1 RDA
各种糊状制品	各种维生素	恢复至原含量或1/4～1 RDA
小麦粉/面包	B族维生素和铁	恢复至原含量
大米	B族维生素和铁	恢复至原含量
小吃食品	各种营养素	1/8～1/4 RDA

有关各种营养强化剂的性状、制法、生理功能等情况，可参见维生素；胆碱；矿物质营养素。

2.1. 营养强化剂在食品加工中的适用性

不少营养强化剂由于其溶解性和稳定性等而无法适应食品加工中的需要，因此为满足多方面的要求，有必要采用一些改性衍生物。

维生素C不溶于油脂，其衍生物硬脂酰-L-抗坏血酸则既具有维生素C的生理活性，又可溶于油脂，从而满足了在油脂和含脂食品中强化维生素C的要求。抗坏血酸钠的特长是无酸味，其他性状与抗坏血酸相似，故可用于火腿、香肠等，并可固定肉色，保持鲜度。如用抗坏血酸则可使pH值下降，并影响持水性；还可用于牛乳，可不致因pH值下降而导致酪蛋白的变性，并可保持牛乳风味。

硫胺素是所有维生素中最不稳定的一种，它的稳定性与介质的pH值、温度、电离度、缓冲性和可能与之发生反应的物质等有关，如可被亚硫酸盐、亚硝酸盐和碱所降解而失去生理活性，而酪蛋白和可溶性淀粉则有保护作用。硫胺素硝酸盐在95℃以下具有较高的稳定性，而硫胺素盐酸盐在95℃以上时具有较高稳定性，两者在水分活度0.86时均比在0.58时要稳定。硫胺素盐酸盐极易溶于水，可因吸湿而缓慢分解，当pH在5.5以上及加热时不稳定，在食品加工、烹调时损失大，并有异味发生，故常用其他硫胺素衍生物。而硫胺素硝酸盐则吸湿性小，在空气中稳定，在中性溶液中比酸性溶液中更稳定，但在水中的溶解度较小，故在食品强化时比其盐酸盐稳定，其强化小麦粉后的残留率比较见表6。

二硫化苯硫胺素对碱的稳定性比任何其他硫胺素盐类好得多，且无吸湿性，不溶于水，在食品加工和保存时

表 6　用硫胺素盐酸盐和硝酸盐强化小麦粉的残留率比较，%

品　种	2 周后	4 周后	8 周后	11 周后
硫胺素盐酸盐	90	73	57	15
硫胺素硝酸盐	100	97	94	63

损失少，是生产强化大米时较理想的硫胺素。二苯酰硫胺素比硫胺素盐酸盐稳定，也不溶于水，它不会受硫胺分解酶的作用而分解，在人体内的吸收也最快，经水洗、浸渍时流失较少（见表 7），加热分解时不发生硫胺臭，在油脂中也有一定程度的溶解，因此可广泛用于各种食品。二苯酰硫胺素盐酸盐则在空气中极稳定，对碱稳定，但却可溶于水，且水溶液也极稳定，故可适用于液态食品，如清凉饮料、果汁、糖浆等，其他性质则与二苯酰硫胺素相似。

表 7　二苯酰硫胺素与硫胺素盐酸盐在浸渍时的损失比较

食　品	条　件	二苯酰硫胺素，%	硫胺素盐酸盐，%
米	水浸 5min	4.4～6.5	12～26
小麦粉	室温下保存 3 个月	2.2	8.6
面条	水浸	20.8～22.3	50～70

硫胺素十六烷基硫酸盐和硫胺素二月桂基硫酸盐对碱、热、空气都较稳定，难溶或微溶于水，均有较强的表面活性作用，具有乳化性，易与油脂类混合，故宜用于人造奶油、奶油、色拉油、蛋黄酱等食品的强化。

其他如硫胺素萘-1，5-二磺酸盐、硫胺素硫氰酸盐、硫胺素酚酞盐等，由于在溶解性、稳定性等方面各有特点而具有各自的适用对象。

在选用同类的不同衍生物时，还应比较它们的毒性和有关法规，如日本厚生省规定，邻苯二甲酸硫胺素和硫胺素萘-2，6-二磺酸盐因毒性关系，自 1992 年起禁止用作食品添加剂。

核黄素微溶于水（1g/3000～20000mL），不溶于油脂，而核黄素-5′-磷酸钠则易溶于水（1g/10mL），而核黄素四丁酸酯因可溶于油脂（66.2mg/100g 花生油）而成为核黄素的脂溶性强化剂。

L-蛋氨酸的价格比之 DL-蛋氨酸高很多，而两者的生理活性作用相同。L-组氨酸在水中的溶解度（43g/100mL）远比 L-组氨酸盐酸盐（39g/100mL）为低。L-赖氨酸的稳定性很差，故一般都用其盐类作为强化剂，L-赖氨酸天冬氨酸盐和 L-赖氨酸谷氨酸盐的臭味均远小于 L-赖氨酸盐酸盐，对强化食品的风味影响较小。

各种同系矿物质强化剂的适用性差异很大，如钙强化剂有 40 多种，铁强化剂共有 17 种，它们往往由于在可吸收利用率、溶解性、稳定性、着色性、对被强化食品感官性质的影响以及价格、纯度、毒性等方面的差异而具有不同的适用性，故应从多方面考虑以进行选择。

2.2.　维生素类

用作营养强化剂的维生素，包括油溶性的维生素 A、D、E 和 K，一般都用于乳品、人造奶油、婴幼儿食品等含脂量较高的食品。水溶性的维生素 B_1、B_2、B_6、B_{12}、C、尼克酸、叶酸等，主要用于谷类制品、饮料和婴幼儿食品。

由于 β-胡萝卜素来源广泛，价格比维生素 A 低廉，在发展中国家的膳食中常可供维生素 A 需要量的 60%～100%，另具有防止衰老、癌症和增强免疫能力等作用，也是一种重要的着色剂，因此 80 年代以来发展较快，国际上年需要量在 1000t 以上，年增长率达 10%～15%。Roche 公司于 1992 年在美国建一年产量 350t 100% β-胡萝卜素的工厂，匈牙利 Darius 公司 1991 年投资 1610 万美元建立年产量 2000t 的工厂。澳大利亚 Betatent 公司从单细胞海藻中提取 β-胡萝卜素，可处理 1.0ML 海水/h，生产 β-胡萝卜素 20t/a[29]。

除作为营养强化剂外，维生素 C 在护色、抗氧等方面也有广泛用途。维生素 E 已被广泛用作抗氧剂。泛酸钙可防止蜂蜜结晶。核黄素可用作着色剂。各种维生素 B 等也用作酵母食料而列为加工助剂等等而被作为食品添加剂使用。

据报道[30]，曾对 50 岁以上、烟龄 30 年以上的芬兰男子 2.9 万人进行 5～8 年的跟踪观察，发现服用人工维生素对人体无益有害，如服用合成 β-胡萝卜素的男子，肺癌比例比未服者高 18%，服用人工维生素 E 的脑中风比例也高于未服者，故为安全起见，应从大量水果、蔬菜中获取所需的维生素。

2.3.　氨基酸与含氮化合物类

作为营养强化剂的氨基酸和含氮化合物，主要是 8 种必需氨基酸和牛磺酸，但因考虑到食品加工适应性（主要衍生物）和输液者等特殊用途，故常扩大到 20 多种（包括同类衍生物），如日本已批准共 21 种，美国为 30 种，中国目前仅 2 种（赖氨酸和牛磺酸）。

赖氨酸是大米、玉米、小麦粉的第一限制氨基酸，其含量仅为畜肉、鱼肉等动物性蛋白质的 1/3，因此植物性蛋白质的效价远比动物性蛋白质为低，而在中国的膳食结构中植物性蛋白质的供给比例约占 70%，因此在大米、玉米、小麦粉之类的主食中强化赖氨酸是十分必要的。赖氨酸的世界年产量约 50kt，中国仅 1kt 左右（包括饲料用在内）。据估计，以每人每天需要 1g 赖氨酸计，中国 12 亿人口每天约需 1.2kt，如以强化百分之一计，约年需 4.38kt。中国目前在赖氨酸生产上由于所用菌种的产酸率仅 4%，而国外为 7%，因此成本较高。

人体对氨基酸的需要有一个均衡的问题，当某一种氨基酸过多时，就会造成其他氨基酸的不足。因此，对赖氨酸的强化仅适于以植物蛋白为蛋白质主要来源的地区，而不能将赖氨酸视作为愈多愈好。

FAO/WHO 所制定的人体对各种必需氨基酸的需要量见表 8[31]。美国也采纳这一建议[32]。

表 8 人体对必需氨基酸的需要量(暂定),kg/(d·kg 体重)

氨基酸	0～6 个月婴儿	10～12 岁儿童	成人
组氨酸	23	0	0
异亮氨酸	70	30	10
亮氨酸	161	45	14
赖氨酸	103	60	12
蛋氨酸＋(半胱氨酸)①	58	27	13
苯丙氨酸＋(酪氨酸)②	125	27	14
苏氨酸	87	35	7
色氨酸	17	4	3.5
缬氨酸	93	33	10
总的必需氨基酸	737	261	83.5

① 半胱氨酸能满足总的含硫氨基酸需要的 1/3，

② 酪氨酸能满足总的芳香族氨基酸需要的 1/3。

美国 90 年代曾发生 L-色氨酸用量过高而导致 1500 例肌肉疼痛，其中 38 例死亡。

按美国联邦法规（1994. 4. 1；21 CFR § 172. 320）规定，可用于强化的各种氨基酸及其在最终食品的总蛋白质中的含量应按表9中的数据为依据（以游离氨基酸计）。

表 9 美国规定各种氨基酸在最终食品的总蛋白质中含量,%

氨基酸	含量
L-丙氨酸	6.1
L-精氨酸	6.6
L-天冬氨酸（包括 L-天冬酰胺）	7.0
L-胱氨酸（包括 L-半胱氨酸）	2.3
L-谷氨酸（包括 L-谷氨酰胺）	12.4
甘氨酸	3.5
L-组氨酸	2.4
L-异亮氨酸	6.6
L-亮氨酸	8.8
L-赖氨酸	6.4
L-和 DL-蛋氨酸	3.1
L-苯丙氨酸	5.8
L-脯氨酸	4.2
L-丝氨酸	8.4
L-苏氨酸	5.0
L-色氨酸	1.6
L-酪氨酸	4.3
L-缬氨酸	7.4

牛磺酸是一种仅含于人乳而不含于畜乳中的物质，对婴幼儿的免疫能力有很大作用。故作为营养强化剂，主要用于婴幼儿食品，如用于乳制品、强化饮料、强化乳饮料、婴幼儿食品及各类制品。美国 1985 年用于饮料等食品约 6kt，日本 1983 年约有 1.6kt（占总产量 99%）用作营养强化剂。

2.4. 矿物质类

从中国所作的许多营养调查来看，各类人群缺碘、钙、铁、锌情况相当严重。表 10 为部分微量元素的摄入标准。

表 10 各种主要微量元素的摄入标准，mg/d

元素	缺乏	正常	有毒	致死
铬	0.005	0.01～1.2	200	3000～8000
铜	0.3	0.5～6	10～15	175～250
铁	6	6～40	200	7～35(g)
碘	0.015	0.1～0.2	2	35～350(g)
硒	0.006	0.006～0.2	5	
锌	5	5～40	150～600	6000

2.4.1. 碘

人体缺碘后甲状腺就不能制造出足够的甲状腺素以供正常生理的新陈代谢和生长发育之需，导致发生地方性甲状腺肿（大脖子病），可使婴幼儿身材矮小、智力低下、语言不清或聋哑、痴呆等，可使学龄儿童的理解能力、综合反应能力和智力低下的地方性亚克汀病；并可导致孕妇流产、早产、死胎、胎儿先天畸型。据世界卫生组织 1992 年对中国的调查，至少有 1000 万儿童因缺碘而造成智力低下，且有上升趋势。据中国盐业总公司统计，全国缺碘的病区、乡，1990 年有 20274 个，病区人口 4.78 亿人；1992 年病区、乡上升至 26854 个，病区人口 5.1 亿人，约占中国总人口和世界缺碘病区总人口的一半。在中国现有的 1017 万智力残疾人中，有 80%以上系缺碘所致。如四川仁寿县黎家村小学被检学生 103 名，甲状腺肿大率达 97%；又如新疆和田等病情严重地区，甲状腺肿大患者占 40%；吐鲁番市艾丁湖乡也木什村缺碘患者达 32.32%；西藏昌都地区对 2356 名中小学生测试，智商偏低者占 1/3，比非缺碘地区智商低 10～15 个百分点；1993 年 4 月新疆邦城县 7～14 岁学生智商低于 70 的占 28.8%，补碘后降至 16.9%。智商低于 70 的低能儿，只会从事简单劳动，缺乏抽象和逻辑思维能力。

1990 年 9 月由 71 国首脑会议签署的《儿童生存、保护和发展世界宣言》中，确定至 2000 年全球实现消除碘缺乏病的目标，中国于 1991 年 3 月在宣言上签字。中国

1993 年 9 月国务院召开的“中国 2000 年消除碘缺乏病目标”动员会上通过决定，从 1996 年起全国所有食盐全部加碘，合格碘盐覆盖人群应达 95%。

此外，中国于 1994 年成立“全国食品加碘质量评审专家组”，对拟生产和销售的加碘食品进行加碘质量评审，并已有三种加碘食品通过鉴定，符合补碘要求和质量标准[33]。

每个正常人需摄入碘 150μg/d，才能保证生命活动的需要，只要有 3 个月缺碘即可导致碘缺乏病。对碘缺乏地区（离海洋较远、海拔较高的山区），应采用碘盐（如含碘化钾 0.05%或碘酸钾 0.002%），每人食用 5～15g/d，即可获得碘 150～300μg。目前中国碘盐中含碘 50mg/kg，美国、加拿大、巴西等为 100mg/kg。

中国目前利用的碘强化剂为碘化钾，但稳定性不如碘酸钾。中国除准用于食盐外，也可用于婴幼儿食品，但规定限用于地方性甲状腺肿地区。

2.4.2. 锌

人体有 160 多种酶含有锌，或为锌的依赖性酶，如 RNA 聚合酶、DNA 聚合酶、胸腺嘧啶苷激酶、胰腺羟基肽酶、碳酸酐酶、乳酸脱氢酶等涉及六大酶类的每一类，这些酶在核酸、蛋白质、碳水化合物、脂类及某些维生素的代谢中起关键性的作用。可使胱氨酸、蛋氨酸、亮氨酸、赖氨酸代谢紊乱，谷胱甘肽的合成减少，结缔组织蛋白和肠粘液蛋白的合成受到干扰，加速巨噬细胞的释放，抑制病毒多肽的分裂等一系列生理代谢过程。在艾滋病传播过程中锌的缺乏起着关键的作用。锌能促进生长发育和伤口愈合、增进味觉和食欲、提高免疫功能、促进青春期矮小患者的生长和性成熟。

缺乏锌时体重明显下降，可致侏儒综合症，垂体和血液中生长激素的含量明显减少，胸腺萎缩，免疫功能低下，出现厌食、异食癖、生长迟缓乃至心律不齐、冠心病、血液病、类风湿关节炎、痤疮、口腔溃烂等，并可影响及子孙三代。孕妇可致胎儿畸形，后天记忆力差，且为不可逆性。需锌期主要在胚胎期、儿童期、青春期及怀孕和哺乳期。

缺锌的主要原因可归结如下。

（1）儿童处于生长发育期，需要量为成人的好几倍（以体重计）。

（2）摄入不足。

（3）人工喂养。母乳中含有一种配位体，与锌结合后可促使锌的吸收，牛乳中缺乏这种配位体。

（4）过度精食。全麦粉含锌 37.7mg/kg，标准粉为 20.8mg/kg，富强粉仅 12.5mg/kg。

学龄前儿童发锌的正常值为 153mg/kg，下限为 110.7mg/kg。1992 年经对全国 3 万名学龄前儿童发锌含量的测定，约 56.8%低于下限，约有 1/3 的儿童发锌含量低于 70mg/kg。另有报道，全国缺锌儿童达 40%，北京市学龄前儿童锌不足占 50%～60%，可见其普遍性和严重性。

锌在机体内不能贮存，需从日常食物中摄入。一般膳食中建议摄入量，mg/d：0～0.5 岁为 3，0.5～1.0 岁为 5，1～10 岁为 10，11～15 岁为 15，孕妇为 20，乳母为 25。

中国用作锌源的强化剂规定有葡萄糖酸锌、硫酸锌、乳酸锌、氧化锌、醋酸锌和氯化锌。其中以葡萄糖酸锌的生物利用度最高，约为硫酸锌的 1.6 倍。无机锌对胃有一定刺激作用。强化载体有乳制品、饮料、小麦粉、面包和食盐等。

如果被强化的食品中含有较多的植酸，则肯定能减少对锌的吸收和内源性分泌的锌的再吸收。

2.4.3. 铁

铁是构成血液的基本要素，缺乏后可导致贫血。

中国卫生部在 80 年代曾对 24 个省、市、自治区进行学龄前儿童贫血调查，患病率平均为 35.3%，个别地区高过 72.6%。约有 40%的儿童患不同程度的营养性缺铁性贫血，农村高达 50%～60%。

各种天然食品中，所含铁的可吸收率因品种而异，如大米仅为铁摄入量的 1.1%，最高的是小牛肉，约 21%。就食品强化剂而言，2 价铁盐比 3 价铁盐更易吸收。元素铁粒子的大小也影响它的生物利用率。被强化食品中的维生素 C 能增强铁的吸收，磷酸盐或含有大量植酸的食品能减少铁的吸收。缺铁患者对铁的吸收较多，妇女对铁的吸收比男子多，儿童则能随着年龄的增长而降低对铁的吸收。

各国允许使用的铁强化剂较多，中国准用的有 13 种。一般亚铁盐强化剂比正铁盐的相对生物效价高。亚铁盐一般为黄至绿色，而氧化成高铁盐后即成黑色或红黑色。尤其在氧化酶的催化下，可导致其味感下降，色泽变深。还原铁粉（还原铁、羰基铁、电解铁）由于稳定性好，而在日本普遍得到应用。此外，富马酸亚铁、甘油磷酸铁、硫酸亚铁由于在体内的利用性高而在日本被广泛使用。各种主要铁强化剂的相对情况见表 11。

2.4.4. 钙和磷

钙是牙齿、骨骼的主要成分，也是脑组织的主要成分，并参与人体血液代谢，调节大脑功能。青少年缺钙可导致生长滞缓、抵抗力下降、牙齿缺陷、软骨病、损害中枢神经系统等。长期缺钙将导致钙从骨骼迁移至血液和软组织，使骨钙减少导致血钙和软组织钙含量增加的反常现象，从而导致骨质疏松和骨质增生，血钙因常年处于高水平而致动脉硬化、高血压、各种结石症和老年痴呆。

中国的缺钙现象相当严重，每年有数百万的儿童和老年人发生易碎性骨折、牙齿脱落和软骨病。中国卫生部

表 11 各种铁强化剂的相对生物效价[34]

铁强化剂	相对生物效价	含铁量,%	相对价格
焦磷酸铁钠	14	16	1.94
还原铁	37	96	1.53
酒石酸亚铁	77	25.2	8.36
葡萄糖酸亚铁	97	12.5	3.41
富马酸亚铁	95	32.9	2.35
硫酸亚铁铵	99		
氧化铁	4	34.4	2.93
焦磷酸铁	45	11.0	
甘油磷酸铁	93	18.0	12.0
柠檬酸铁铵	107	14.5	3.08
硫酸亚铁	100	20	0.68
柠檬酸亚铁		22.3	7.48
乳酸亚铁		19.39	3.63
羰基铁		98	3.30
电解铁		97	3.08
碳酸亚铁	2	35	
正磷酸铁	14		
柠檬酸铁	73	16.67	

1977～1987 年对 26 个省、市、自治区 3 岁以下儿童 148910 人的普查，佝偻病患者 75259 人，占 40.7%；中老年人骨质疏松症（尤其是女性）发病率高达 50%。全国学龄前儿童的龋齿率高达 80%。据 1990 年对石家庄市 70 所托儿所的调查，钙供给量仅为标明需要量的 16%～36%。北京市中学生的钙供给量仅达 37%～45%。孕妇日摄入量不足需量 54%。山西天镇县 832 名儿童中佝偻病患者占 55.4%。

中国人以素食为主，而植物性食物中的植酸、草酸有螯合作用而使钙不易被吸收，这是中国人缺钙的一个重要间接因素。作为钙的营养强化剂，国际上允许使用的有 40 多种，列入 GB 19880—94 的有 14 种。

在各种钙强化剂中，有机态的钙（如葡萄糖酸钙、乳酸钙）的利用率较碳酸钙、氯化钙等无机态钙高。90 年代初，中国研制的由牡蛎壳制成的活性（离子）钙，钙含量高达 50%以上，在酸性胃液中可全部溶解，并以 Ca^{2+} 的形式而被吸收。

不少钙剂兼有其他功能，如防霉的丙酸钙、吸湿的氯化钙等。

磷与钙同样是骨骼、牙齿、脑组织等的重要成分，也是各种核酸、脱氧核酸、磷酸腺苷等新陈代谢物质的重要成分，在脑组织中存在着大部分的多聚磷酸肽蛋白质，曾在鼠脑中发现有链长 5000 个磷酸基的这种聚合磷肽。

在一般情况下人体不致缺磷。婴幼儿可因肠吸收不充分和尿中排出而增加需要量。人体内每存留 2g 钙，就需 1g 磷，因此在强化钙的同时，有必要同时强化磷。婴儿对母乳中磷的净吸收率超过 85%，而牛乳则仅 65%～73%，故人工喂养者应注意磷的不足，在婴儿配方食品中应有磷的强化。由于人体能吸收的仅仅是简单的磷酸盐（如磷酸氢二钠、磷酸二氢钠），焦磷酸盐等缩合磷酸盐需水解或经人体中磷酸酯酶酶解后方能被吸收，故作为磷的营养强化剂多属磷酸盐，而这类磷酸盐也往往具有其他功能（如作为组织改进剂、缓冲剂）。在中国的 GB 19880—94 中未列磷强化剂的品种。

2.4.5. 其他矿物质强化剂

除上述各种需强化的矿物质，中国规定需要强化的尚有铜、镁、硒和锰。人体对铜的需要量为 3mg/d，但据统计，世界上约有 2/3 的人群达不到 2mg/d 的摄入量。中国规定碳酸铜和硫酸铜作为铜的营养强化剂。中国学者所发现的克山病，是缺硒的典型代表[35]。中国已规定亚硒酸钠、硒酸钠、富硒酵母和硒化卡拉胶可作为硒的营养强化剂。

3. 调味剂

调味剂是能赋予食品甜、酸、苦、辣、咸、鲜、麻、涩、清凉等特殊味感的一类食品添加剂。但以能刺激味觉受体的呈味物质为限，不包括能刺激嗅觉的物质（香料）。一般分甜味剂、酸味剂、苦味剂、咸味和代盐剂、鲜味剂及其他调味剂等。有的将凡能刺激味觉或嗅觉受体的物质统称为风味剂或风味增强剂。因为确实存在着许多既有味感又有嗅感的天然物质及其提取物，如各种精油和油树脂之类，这里仅依其主要用途而分别列入调味剂和香料两类中。中国在有关标准中分为甜味剂、增味剂和酸度调节剂及香料。

所有这些均仅指化学结构明确的单一物质，由两种或两种以上物质复合而成的混合物则称为调味料。

各种调味剂的呈味强度与其浓度呈线性关系，它们的味觉阈值也各不相同。现举甜、酸、苦、咸、鲜 5 种基本调味剂的关系如图 1 所示[36]。

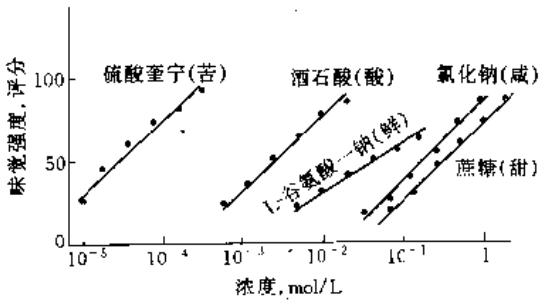


图 1 呈味物质浓度与味觉强度的关系

3.1. 甜味剂

甜味剂是一类十分重要的食品添加剂。据美国 1990 年统计，在总共 50 亿美元的食品添加剂销售额中，甜味

剂约占 10 亿美元，居首位[31]。

甜味剂一般分营养型和非营养型两类。营养型甜味剂是指与蔗糖甜度相等的含量，其热值相当于蔗糖热值2%以上者，主要包括各种糖类（如葡萄糖、果糖、麦芽糖等）和糖醇类（如山梨糖醇、乳糖醇等）。营养型甜味剂的相对甜度（等甜度时与蔗糖量之比），除果糖、木糖醇等外，一般均低于蔗糖。非营养型甜味剂是指与蔗糖甜度相等时的重量，其热值低于蔗糖热值的 2%者，包括糖精钠、甘草等。非营养甜味剂的相对甜度均远高于蔗糖，如非洲竹芋甜素的平均甜度约为蔗糖的 1600 倍（低浓度时相当于 8000 倍）。

蔗糖是最普遍使用的天然营养型甜味剂，但因习惯上视作食品原料而不列入食品添加剂范围。中国每年尚需进口部分蔗糖，对甜味剂的需求更有所依赖。

大部分天然营养型甜味剂（如蔗糖、果糖、麦芽糖）可导致肥胖、高血脂、糖尿病及龋齿等疾病，因此对不导致上述疾病的各种非营养型和部分营养型甜味剂（如各种糖醇和合成甜味剂）愈来愈多受到重视，发展迅速。

有关各种主要甜味剂的相对甜度等性质和经济参考数见表 12。

表 12　主要甜味剂的基本情况

种类		名　称	相对甜度（蔗糖＝1）	味　感	稳定性	1992 年世界消费量，t	1992 年中国生产量，t	1990 年美国相对价格（糖精钠＝1）	ADI 值(FAO/WHO) mg/kg
营养型	天然甜味剂	蔗糖	1	优良		1.1×10^8	8.5×10^6	39	
		果糖	1.2～1.8	水果似甜味					
		葡萄糖	0.69	良好					
		果葡糖浆(42%)	0.9～0.95	甜感厚实，无杂味		0.3×10^8		27	
		麦芽糖	0.3	甜味温和					
	合成甜味剂	麦芽糖醇	0.8～0.9		pH 3～9 时耐热				不作特殊规定(1985)
		乳糖醇	0.35	纯，无苦味					不作特殊规定(1983)
		甘露糖醇	0.5～0.7			6000		156	不作特殊规定(1983)
		山梨糖醇	0.6					39	不作特殊规定(1982)
		木糖醇	0.9	清凉甜味	对热和 pH 3～8 时稳定	3.0×10^5	4×10^4（浓度 50%）	390	不作特殊规定(1985)
		异麦芽糖醇	0.45～0.65	清爽、纯正、无苦味	耐酸、碱、高温		2500	39	不作特殊规定(1987)
		赤藓糖醇	0.7～0.8	甜味清淡，清凉感	耐热				不作特殊规定(1985)
非营养型	合成甜味剂	糖精钠	300	后苦味及金属味	酸性下加热甜味消失	$5.30\times10^5$①	1.2×10^4	1	2.5(1984，暂定)
		环己基氨基磺酸盐	30	略有化学味	相对稳定	$4.3\times10^5$①	4000	5.8	11.0(1982)
		天门冬酰苯丙氨酸甲酯	180	近蔗糖	对碱和热不稳定	$1.70\times10^6$①		19	40(1984)
		乙酰磺胺酸钾	150～200	极微后苦味	稳定	$3.7\times10^4$①	无	27	15(1990)
		天冬酰丙氨酰胺	2000～2500	近蔗糖	加热时中、低酸性稳定		无		
		三氯半乳蔗糖	600		光、热、pH 均稳定		无		15(1990)
		帕拉金糖(异麦芽酮糖)	0.45		耐酸、耐热性强		1000		不作特殊规定(1990)
		L-糖	同各 D-糖	同各 D-糖	同各 D 糖				
	天然甜味剂	二氢查耳酮	300～2000	水果似甜味	热、酸不稳定				5(1987)
		甘草甜素	50～100	显甜和持甜时间长，有甘草味					GRAS(FDA)
		罗汉果提取液	200～350	似甘草	<180℃稳定，pH 4.5 时最甜				
		甜叶菊甙	100～300	后苦味	相对稳定	≈$4\times10^4$①	1500	6	
		非洲竹芋甜素(Talin)	3000～5000	似甘草，甜感时间长	酸、碱、热不稳定				

① 以 SSE 计(sweeteness as sugar equivalent)，与蔗糖甜度的相当值。

中国目前列入准用食品添加剂的甜味剂，仅部分糖醇和非营养型合成甜味剂，共10种。

3.1.1. 营养型天然甜味剂

常用的营养型天然甜味剂，包括蔗糖、葡萄糖、玉米糖浆、果葡糖浆、结晶果糖等，其中蔗糖和玉米糖浆在传统上列为原料而不作为食品添加剂，此外有一些尚无太大商品价值的糖，如甘露糖、赤藓糖、来苏糖等。

玉米糖浆是以玉米淀粉为原料，用不同的方法使淀粉转化后所制成的一类糖浆的总称。淀粉的转化程度以糖浆中所含还原糖（以葡萄糖计）的%（干物质计）表示，称葡萄糖当量值（DE）。

第一种方法是用盐酸处理淀粉糊，并经高温加热水解至一定DE值（一般为42）后再中和、纯化而成的酸转化玉米糖浆或DE 42葡萄糖浆。

第二种方法是经第一种酸转化的糖浆经中和澄清后，加入α-淀粉酶，再转化至62DE，称酸-酶转化玉米糖浆或DE 62葡萄糖浆。如用酸先转化至约20DE，中和澄清后加入β-淀粉酶，转化至所需DE后再加热灭酶者，称高麦芽糖玉米糖浆，其中麦芽糖含量可达97%以上。用含有α-和β-淀粉酶的大麦芽作用于淀粉，可得麦芽糖（含量约占1/3）和糊精的混合物，称饴糖。

第三种是将淀粉糊化后，用α-淀粉酶或葡萄糖淀粉酶对淀粉高聚物进行水解，液化成DE 10～20的葡萄糖，再经葡萄糖淀粉酶使残余淀粉糖化至DE 94～96的葡萄糖，经过滤等精制后使通过固相D-葡萄糖异构酶柱将约45%的D-葡萄糖转化成D-果糖，所得糖浆再精制并蒸发浓缩至含果糖约42%的商品，其中含D-葡萄糖约52%，称42%高果糖玉米糖浆（HFCS），亦称42%果葡糖浆或42%高果糖浆。以此为原料，再通过钙床以截留而使葡萄糖和高碳糖通过，用水泵入钙床使果糖释出，再经浓缩可得含果糖90%左右的90%果葡糖浆。用42%果葡糖浆与90%果葡糖浆按一定比例进行掺兑，则可得55%的果葡糖浆。将90%果葡糖浆进一步分离、净化，则可得果糖含量约99.8%（干基计）液体果糖。由液体果糖再经结晶、净化、干燥后可得结晶果糖。各种玉米糖浆的性状综合见表13。

由于果葡糖浆的甜度等于或高于蔗糖，甜度纯，无后味，有厚实感，而相对价格约为蔗糖的70%，因此果葡糖浆自1968年在美国开始生产以来，1988年的世界产量已达70Mt，其中美国52.5Mt（干基）。据美国1989年统计，各种热量甜味剂的消耗比例（干基）为：精制砂糖62.1%，果葡糖浆49.1%（以42%和55%两种为主），相当于蔗糖消费量的79%；如再加上葡萄糖浆等，总的玉米甜味剂的消费比例已达70.7%，相当于蔗糖消费量的113.85%。可见玉米糖浆类甜味剂在甜味剂家族中的重要地位。

表13 各种玉米糖浆的性状

品 种	42%果葡糖浆	55%果葡糖浆	90%果葡糖浆	液体果糖	结晶果糖
物理状态	液体	液体	液体	液体	结晶
主要成分	葡萄糖、果糖、麦芽糖、异麦芽糖和多糖混合物	葡萄糖、果糖和多糖混合物	葡萄糖、果糖和多糖混合物	纯果糖和水	己酮糖、纯单糖
果糖含量%	29.8	42.4	69.3	77.0	99.5
果糖含量（干基）%	42	55	90	99.8	99.8
葡萄糖含量，%	52	40	7	0	0
低聚糖，%	6	5	3	0	0
水分，%	29	23	23	23	0.2
相对甜度	0.90～0.95	0.95～1.0	1.0～1.06	1.10～1.20	1.30～1.80
适用产品	沙拉调料、焙烤制品、果酱、果冻	软饮料、水果罐头	软饮料、液态食品	软饮料、液态食品	膳食和低热食品、需特殊甜度的干态混合物

果葡糖浆在美国的主要用途，饮料约占75.2%，焙烤食品7.7%，罐头8.5%，乳制品4%，其他4.3%。

果糖在水中并非是单一的一种形式，而是3种形式，包括呈甜味的β-D-吡喃果糖、基本上没有甜味的β-D-呋喃果糖和α-D-呋喃果糖，这3种果糖的互变异构体视介质的温度、pH、环境状态而异。据核磁共振所测得的不同温度下的三者比例如表14所示。

表14 果糖水溶液在不同温度下3种互变异构体的比例，%

温度℃	β-D-吡喃果糖	α-D-呋喃果糖	β-D-呋喃果糖
20	7	24	69
40	7	31	62
60	9	33	58
80	11	38	51

因此，在不同情况下果糖甜度会有所不同，而低温和弱酸是保证吡喃果糖（亦即甜度）的主要因素。故液态果糖和结晶果糖较适用于冷饮而不适于热饮，用以制作的蛋糕放冷后的甜度大于刚出炉时。作为结晶果糖商品，为保持其流动性，常加有2%左右的二氧化硅，为防止吸潮（果糖的吸潮性很强），其贮存条件应低于25℃和60%的相对湿度，在美国，结晶果糖主要用于：蛋糕预混合粉、甜食（明胶类和布丁）、糖果（巧克力涂层能量排）、运动

员用口香糖、桌用甜味剂、冷冻甜食、低温饮料、高能饮料、固体饮料等方面。

3.1.2. 营养型合成甜味剂

营养型合成甜味剂主要是指一些具有多羟醇结构的糖醇类物质。它们的甜度均小于蔗糖，热量也大多低于蔗糖，因此用作低甜度、低热量的甜味剂或高甜度甜味剂的填充剂。同时它们一般都不受胰岛素的制约，不会引起血糖值的升高，故常用作糖尿病、肥胖病患者的甜味剂。在口腔中不受微生物作用，不产酸，故无龋齿性。随着肥胖症、糖尿病、高血脂症、龋齿等问题的日益突出，安全性高、口感好、不龋齿、不影响血糖值的各种糖醇愈来愈受到重视和发展。此外，它们的多羟基结构使它们具有与水结合的能力，有一定的吸水性(赤藓糖醇和异麦芽糖醇例外)，因此它们具有保持食品湿度、改善或保持柔软度、改善脱水食品的复水性、控制结晶乃至控制食品的粘度和质构、降低水分活度等作用。此外，糖醇类均不参与褐变反应，加热时也不发生焦糖化作用。

糖醇类在大剂量服用时一般都具有缓泻作用，在美国等一些国家，规定在所加食品的标签上要标明，当每天超过一定食用量时(视糖醇种类而定)，应标明“过量可至缓泻”字样，如甘露糖醇为 20g，山梨糖醇为 50g。英国规定乳糖醇为 25g。

有的糖醇在一次摄食过多时，可致产气、腹胀，如山梨糖醇、麦芽糖醇，但有的(如赤藓糖醇)则因不参与代谢作用，故食后也不产气。

各种糖醇的相对甜度、味感等见表 12。某些特殊性质见表 15。

表 15　各种糖醇的部分性质

品　种	溶解热 kJ/kg	溶解度(25℃) g/100mL H_2O	与血糖关系	龋齿性	热值 kJ/g	缓泻作用
蔗糖	−18	66	明显	明显	16.7	
木糖醇(结晶)	−153	63	很低		16.7	明显
麦芽糖醇	−23	62	低		1.7	明显
山梨糖醇(结晶)	−111	75	低		16.7	明显
异麦芽糖醇	−39	28	无		8.4	重度
甘露糖醇(结晶)	−121	18	低		8.4	重度
乳糖醇		55	无		8.4	轻度
赤藓糖醇	−180	35	无		1.7	

中国在糖醇类的开发方面速度很快，但由于近乎刚刚起步，在技术上和产量上有待提高。如目前中国山梨糖醇的浓度均仅 50%，最大生产规模约 6000t/a(50%浓度产品)。而国外已多为 70%浓度，一家工厂的产量可达 150kt/a(70%浓度)。中国尚沿用中压催化加氢工艺，为单一的活性镍催化剂，压力 4410～7840kPa (45～80kgf/cm²)，国外已发展至第 5 代钌催化剂氢化工艺，压力 13730～15690kPa (140～160kgf/cm²)，其特点是催化效力高，耗量少，活性高，后处理较简单，产品浓度高[36]。

中国自 60 年代开始生产木糖醇，1990 年产量约 2.5kt。按 GB 2760 规定“标签上说明适用于糖尿病人食用”。

为适应消费者“纯天然”的要求，有些不易被代谢的糖类，如 D-阿洛糖、D-塔罗糖、D-塔格糖等 90 年代初也有所发展，以适应高血压、心脏病、肥胖症和糖尿病等患者之需。

另有人用颗粒状蔗糖与水为原料，利用黑曲霉能产生果糖合成转移酶的能力进行发酵，然后加热、脱色、过滤、浓缩，可制成含量为 55%的糖浆状“果糖低聚糖(fructose oligosaccharide；FOS)”，商品名 Meioligo。相对甜度 0.6，经精制后可得白色粉状品，相对甜度 0.3(含果糖低聚糖 96%)。其热稳定性与蔗糖相似，中性时稳定，酸性时可被分解，属非还原糖，不参与美拉德反应。可被肠胃吸收和被某些肠道菌代谢，有较强致龋能力。天然品存在于番茄、洋葱、大蒜、香蕉等中。日本已批准用作配料。也可用作低甜量甜味填充剂、鲜味增强剂、湿润剂。用于乳制品、饼干、糖果、面包、甜点、儿童食品等中，用量 1.6%～66.5%。

3.1.3. 非营养型合成甜味剂

非营养型甜味剂因实际上不产生热量而甜度远高于蔗糖，故亦称为高甜度低热量甜味剂。也分合成和天然两类。由于它们不像营养型天然甜味剂那样可导致肥胖、高血脂、糖尿病和龋齿等疾病，也不像营养型合成甜味剂那样低甜、价高，因此以甜度、相对价格、致病可能等方面来考虑，均有其特点。因此，非营养型甜味剂在食品工业中有着广阔的市场。但这类甜味剂在味感和稳定性方面往往低于营养型甜味剂，其安全性也常受到怀疑，因此，自 80 年代以来正努力探索质量更好、更安全的制品，并取得了很大的成功。

全球非营养型高甜度甜味剂的消费量 1990 年为 7500kt。美国为 2200kt，并正持续稳定增长，预计到 1996 年将增长 30%，在总消费量中软饮料约占 70%，低热值食品占 23%，餐桌用甜味剂约占 7%。

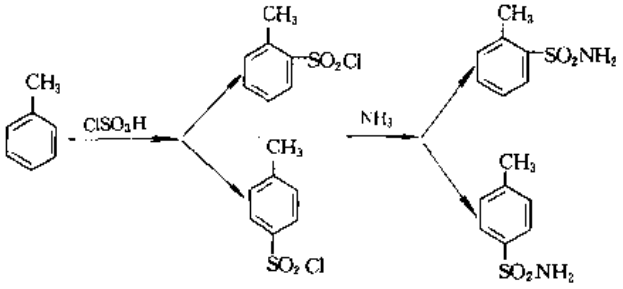
(1) 糖精类　糖精类包括同系物糖精、糖精铵、糖精钙、糖精钾和糖精钠。其中使用最多的是糖精钠。它于 1879 年开发，是最早应用的合成甜味剂。曾长期使用。70 年代发现对实验动物有致膀胱癌的可能，因而一度受到限制，1971 年美国取消了 GRAS，1977 年 FDA 曾提出禁用法案。后发现在允许用量范围内无致癌性，FAO/WHO 在 1984 年制定了 ADI (暂定)，EEC 于 1987 年 12 月重新批准对糖精的使用[37]，FDA 也于 1991 年撤消了对糖精的禁用法案，并正在考虑对标签上的警告语的

限制。

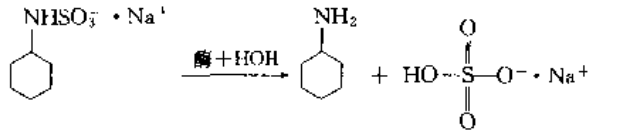
糖精类的特点是甜度高，SSE价格在所有甜味剂中最低（见表12）。是蔗糖和果葡糖浆之外用量最多的一种，1990年世界消费量约占非营养性甜味剂的71%（SSE计）。美国1992年消费量约700kt。1993年的消费量估计增长8%～10%。

中国1991年产量12kt，后因需要量增加不再限产而产量有所增长，1994年因出口需要增加，有供不应求之势。糖精的优势是价格低，虽然安全性基本得到肯定，但在后苦味和消费者对毒性的心理因素等情况下，从长远来看，其优势可能将为其他安全性高、风味好的甜味剂所逐步取代。

糖精的生产工艺，一般均采用Remsen-Fahlberg法，以甲苯为原料，最后有近一半的对甲基苯磺酰胺等副产物产生。自1963年起，出现用邻氨基苯甲酸甲酯为原料，可连续化生产，得率比甲苯法提高一倍，两者的反应式如下。



（2）环己基氨基磺酸盐　环己基氨基磺酸盐包括钙盐和钠盐两种。最早于1937年开发，于1950年开始生产应用，1958年在美国曾被列为GRAS，被广泛使用。1969年因报告有致癌作用而被从GRAS取消，1960年10月被FDA禁用，英国亦随之于1970年禁用，但有些国家仍继续使用。从化学结构的角度来看，环己基氨基磺酸盐经水解后能形成致癌物环己胺。



虽然单胃动物的消化系统中的酶不会产生这种结果，但肠道微生物可导致这一反应，从尿液中也能分离到环己胺。环己胺的主要排泄途径是尿，因此可导致膀胱癌。1980年有报告证明无致癌、致畸作用，并由FAO/WHO于1982年重新制订ADI为0～11，并于1983年批准质量指标(CXAS)。美国FDA经长期试验也于1984年7月宣布无致癌性，并由美国行政法院于1985年3月宣判禁用是错误的。但因美国国家科学研究委员会和国家科学院（NRC/NAS）1986年报告有促进和可能致癌性问题，故至今在美国联邦法规中仍规定禁止直接加入或用于食品（21 CFR，§ 189.135，1993）。

1990年环己基氨基磺酸盐的消费量约430kt，约占高甜度合成甜味剂的5%，其SSE的价格为糖精的5.8倍，但还是仅次于糖精的最廉价的合成甜味剂。中国1991年消费量约1500t，共有8家工厂生产，年生产能力约2000t。

（3）天门冬酰苯丙氨酸甲酯（甜味素）　1965年由美国孟山都公司Mazur和Schlatter研制成功，1970年取得专利[38]，商品名Nutra Sweet。可在消化道中分解成氨基酸而被吸收，代谢时与胰岛素无关，也不致龋。缺点是在pH 3.0～5.0时稳定，pH 6.0以上及长时间加热时不稳定，可水解，环化成非甜物。本品甜度高，味感接近蔗糖。惟至最甜的时间（6.2s）较蔗糖慢（4.1s），而甜味持续时间（76.7s）则比蔗糖长（66.1s）。已有80个国家批准使用，在法国市场上已占高甜度合成甜味剂的80%，现已广泛用于餐桌甜味料、软饮料、固体饮料、速溶茶、增香牛乳、可可制品、酸乳、甜点、布丁、冰淇淋、低热饮食、蛋糕、饼干、果酱、果泥、糖果、口香糖、泡菜乃至烟草、牙膏、饲料、药品等中。在正常情况下安全性高，ADI为40（1984），但对患有苯丙酮酸尿症者不能使用，需于使用食品的标签上标明苯丙氨酸的含量，以免患者使用。曾有报道经分子内缩合而可形成有害的二羰基哌嗪，后有不少报道证明在可能摄入的浓度下是安全的。此外，它可与葡萄糖反应而失去甜味，可与香草醛反应而使香草醛失去香味。另有可引起过敏的报道(1988)，对此FDA正在研究中。

美国孟山都公司1992年在全球的总生产能力已达10kt(1984年为900t)，1993年在法国敦克尔克又建成一年产2000t的工厂。1992年消费量约1500kt，其价格与精制糖相似。在美国高甜度合成甜味剂市场上，它约占70%。中国有多家研究单位试制成功，并已有商品上市。

（4）乙酰磺胺酸钾[39]　1967年由Clauss和Jensen研究成功，1970年开始各种毒理试验，有大量可靠的报告证明其安全性很高，1984年原定ADI为0～9，1991年改为0～15。1983年在英国、法国、意大利首先批准使用，至1990年已有40多个国家批准使用，中国也于1990年批准使用。其优点是稳定性高，对光、热（225℃）均稳

定，甜感持续时间长（77.4s），味感优于糖精钠，安全性高，吸收后迅速从尿中排出，无蓄积作用，不供热，不龋齿，与天门冬酰苯丙氨酸甲酯 1∶1 合用，有明显增效作用。

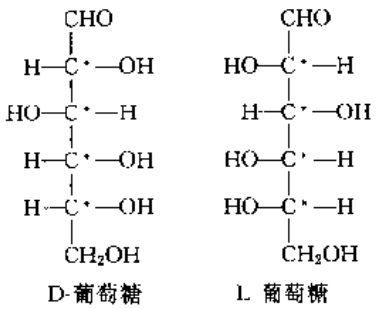
尽管目前的世界消费量不大（约 37kt），1990 年在美国高甜度合成甜味剂中的比例约 12.5kt，但由于其稳定性、味感和安全性等方面的优越性，是一种很有发展前途的甜味剂。

（5）帕拉金糖（异麦芽酮糖）　1952 年发现存在于蜂蜜（>1%）及甘蔗汁中，1957 年由德国 Süßungsmittel 公司用精蛋白杆菌（*Protaminobacter rubrum*）（ATCC № 8457；CBS 574—77）所分泌的蔗糖-葡萄糖基果糖变位酶将蔗糖转变而成。实质上是一种蔗糖的异构体。商品名 Palatinose。其甜感与蔗糖相似，甜味纯，显甜快，无后味，耐酸、耐热性强，在 pH 2.0 的 20%溶液加热至 100℃ 保持 60min 不变，而在同样条件下的蔗糖已全部水解。无美拉德反应，对微生物的稳定性也非常好。人食后的血糖和胰岛素增高值六大，无明显高峰，不龋齿。其相对甜度约 0.45（30%时为 1.75），属低甜度甜味剂。可在完全不改变加工条件下代替蔗糖而用于各种食品，包括饮料、糖果、糕点、饼干、面包、水果罐头、胶姆糖、巧克力制品、布丁、运动饮料等。但因溶解度偏低，不适于果酱等高固形物产品。

帕拉金糖的化学结构与蔗糖或淀粉无异，安全性与蔗糖相同，故无必要作毒性限制，ADI 不作特殊规定。曾对大鼠作 26 周饲养无异常。1985 年日本开始用于糖果，现已有不少国家批准使用。中国于 1989 年批准使用，对用量不作限制性规定。中国 1993 年有报道已建成年产 1000t 的工厂。

（6）L-糖　即左旋糖，都是一些简单的六碳糖，包括 L-阿洛糖、L-阿卓糖、L-果糖、L-半乳糖、L-葡萄糖、L-古洛糖、L-艾杜糖、L-阿洛酮糖、L-塔格糖、L-塔罗糖。最早由 Levin[40]于 1981 年取得美国专利，商品名 Lev-O-Cal™，由美国 Biospherics 公司生产。

自然界中存在的绝大部分是右旋糖，左旋糖十分稀少。用化学合成法，可获得等量的左旋和右旋糖，经微生物消耗右旋糖后，即可获得 L-糖。



由于左旋糖不能被酶利用，不参与体内糖代谢过程，因而无法为人体利用，也无法产生热量。但它们的基本物理性能（熔点、溶解度、粘度、组织、亲水性、密度、色泽、外观、口感）均与 D-糖相同。在化学性能方法，除无生物学作用外，其他也均相同，如对热和 pH 的稳定性、焙烤时褐变等，就是加于食品中后没有热量产生。FDA 曾对上述 10 种 L-糖中的 3 种进行过毒理试验，均证明无毒。其他对 L-糖的许多毒性试验，亦均属阴性[37]。L-糖的最大优点是具有各种天然右旋糖的特性，但不产生热量，因而作为糖和高甜度甜味剂的填充剂，在低热量食品中具有广阔前途。

（7）三氯半乳蔗糖　三氯半乳蔗糖（sucralose），商品名 Splenda，1970 年由英国 Tate & Lyle 公司从蔗糖卤化而成的一种蔗糖衍生物。相对甜度 600，从甜感情况来看（见图 2）是一种与蔗糖非常接近的高质量甜味剂。安全性也高，ADI 为 15（1990）。该品已获得加拿大批准，可用于根啤（一种由木质根煮汁后发酵而成的与啤酒相似的无醇饮料）、橙子糊和餐用甜味剂。由于性能稳定，甜感好，安全性高，可望像蔗糖一样广泛用于各种食品。

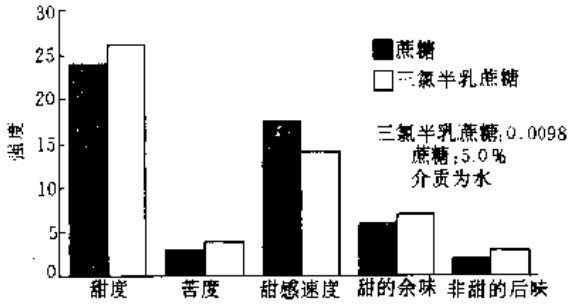
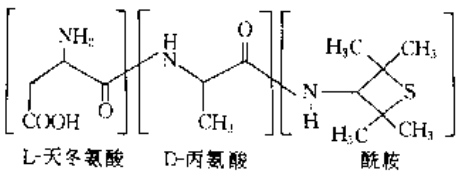


图 2　三氯半乳蔗糖与蔗糖的味感比较

（8）正开发中的非营养型合成甜味剂　L-天门冬酰-D-丙氨酰胺（alitame；L-aspartyl-D-alanine amides）由美国 Pfizer 公司于 1979 年研制成功，于 1983 年取得美国专利[41]，是由 L-天冬氨酸和 D-丙氨酸组成的二肽甜味剂，结构如（1）所示。



（1）

其中的酰胺部分（2,2,4,4-四甲基噻嗯胺）是高甜度基团。相对甜度约 2000，风味与蔗糖相似，无一般合成甜味剂的后苦和金属味，入口后甜感迅速，留甜微弱，耐热，耐 pH，基本不变，远强于天门冬酰苯丙氨酸甲酯，也不会像后者代谢后会产生 L-苯丙氨酸，故无苯丙酮酸尿患者不能使用的限制。安全性高，人体 90 天无作用量 10mg/kg。由 FDA 指导的大鼠致癌试验呈阴性，3 项神

经行为试验亦证明安全正常，目前正在待批之中。中国于1994年批准使用，称“阿力甜”。这是在继天门冬酰苯丙氨酸甲酯之后的后续研究。另有报道1991年开发成功*N*-甲酰甲氨酰天门冬酰苯丙氨酸甲酯，亦属肽类甜味剂，目前进行毒性试验中。

此外，在三氯半乳蔗糖的基础上，有报告发现同系物三氯三脱氧半乳蔗糖，风味与蔗糖相同，相对甜度2000，且其甜度可视其卤化位置和限度而异，最高可达7500。不能被吸收，不致龋，LD_{50}＞16g/kg，目前正继续研究中。

3.1.4. 非营养型天然甜味剂

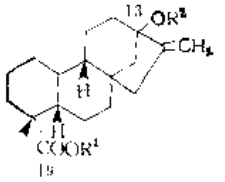
(1) 甜菊糖苷 甜菊糖苷由原产南美巴拉圭东北部的菊科小灌木植物甜叶菊(*Stevia rebaudiana Bertoni*)的叶子中提取而得，70年代初由日本引种并作为新的甜味剂投产。中国于1976年引种，至1983年种植面积约1340hm²(2万余亩)，至1993年已达约66700hm²(100万亩)，已成为世界上种植面积最多的国家，如全部生产，约可得甜菊糖苷15kt，相当于SSE 3000kt。经中国南京中山植物园的育种研究[42]，培育出总苷含量高35%～63%的一系列良种，如原始种的总苷含量为10%～12%，新育种131号为13.91%，163号为14.05%，187号为16.85%。1994年中国生产甜菊糖苷的工厂已达60余家，年生产能力约1500t，1993年的出口量超过300t，另有干叶出口约2000t。由于甜菊糖苷的迅速发展，已成为中国继蔗糖、甜菜糖之后的第三糖源。于1988年10月成立了全国甜菊协会，1993年5月更名为中国甜菊协会。

甜叶菊中的甜味成分，经60多年来的研究，至1979年已明确的(包括化学结构式)共有8种[37]，见图3、表16。

甜菊糖苷的最大缺点是口感差，有甘草味和后苦味，一般只能取代30%的蔗糖，因此往往与蔗糖、果糖、葡萄糖等混合使用，以矫正甜味，并与柠檬酸、苹果酸、乳酸等合用以减弱后味。为此，中国和日本[43]均进行了酶法改质的研究，并取得成功。即用一定比例的葡糖基化合物与甜菊糖配制成混合液，经预处理，在适温下加酶催化反应，使转化成α-葡萄糖基甜菊苷新成分。两种工艺比较如下。

原有工艺：甜菊干叶—→水浸——碱水浸取——过滤除渣——→树脂吸附——→有机溶剂洗脱——→树脂脱盐、脱色——→减压浓缩——→喷雾干燥——→成品。

酶性改质法：用原工艺中树脂脱色的母液——→加葡萄糖基化合物转化——→加$CaCl_2$、盐酸调节pH值——→加热糊化——→降温、加酶进行生物催化——→升温终止反应——→过滤——→浓缩——→喷雾干燥——→成品。



	R^1	R^2
甜菊苷	β-glc	β-glc²-β-glc
甜菊A苷	β-glc	β-glc²-β-glc β-glc
甜菊B苷	H	β-glc²-β-glc β-glc
甜菊C苷	β-glc	β-glc²-α rha β-glc
甜菊D苷	β-glc²-β-glc	β-glc²-β-glc β-glc
甜菊E苷	β-glc²-β-glc	β-glc²-β-glc
半乳糖苷	β-glc	β-glc² α-rha
甜菊醇双苷	H	β-glc²-β-glc

glc—D-吡喃葡萄糖基；

rha—L-吡喃鼠李糖基；

β —表示3位接其所连的基团；

glc²—表示2位接其所连的基团

图3 8种具有甜味的甜菊糖苷结构式

表16 甜菊糖苷的组成和主要性质

名 称	干叶中平均含量%(重量)	相对甜度0.4g/100mL蔗糖液	分子量	熔点℃	旋光度
甜菊苷(stevioside)	5～10	300	805	196～198	−39.3(水中)
甜菊A苷(rebaudioside A)	2～4	250～450	966	242～250	−20.8(甲醇中)
甜菊B苷(rebaudioside B)	1～2	300～350	805	193～195	−45.5(甲醇中)
甜菊C苷(rebaudioside C)	1～2	50～120	950	215～217	−29.9(甲醇中)
甜菊D苷(rebaudioside D)	0.03	250～450	1128	283～286	−22.7(甲醇中)
甜菊E苷(rebaudioside E)	0.03	150～300	966	205～207	−34.2(甲醇中)
半乳糖苷(dulcoside)	0.4～0.7	50～125			
甜菊醇双苷(steviolbioside)	1～2	100～125			

两种新工艺所得成品的甜味物质的比例如表17所示。

改质品的得率在90%以上，经毒性试验，证实安全

表 17　两种新工艺所得甜味物质的比例，%

甜菊总苷组分	老工艺	改质工艺
甜菊苷	48	20～24.6
甜菊 A 苷	23	19.4～25.3
甜菊 B 苷	9	7.4～11.7
甜菊 C 苷	9.6	7.2～13.3
甜菊醇双苷	10	9～10.7
α-葡糖基甜苷(新增成分)	0	24.6～29.5

无毒，味质良好，相对甜度 100～120，作为蔗糖代用品，取代量可由原来的 30%提高到 70%。

日本 1988 年耗用量约 200t，分别用于咸味食品 66t，饮料 50t，水产加工品 30t，精美食品 20t，餐桌用甜味剂 14t，其他 20t。

对甜菊糖苷国外曾做过大量毒性试验，无阳性反应。它在原产地巴拉圭已有 1000 多年的食用史，日本已使用达 15 年以上，未见有不良副作用发生的报道。目前国际上实际使用的仅中国、日本、韩国、巴西、巴拉圭、泰国和马来西亚诸国。

(2) 甘草、甘草甜素及其衍生物　甘草属豆科多年生草本，有甘草 (*Glycyrrhiza uralensis*) 和欧洲甘草 (*G. glabra*) 两种。前者主要产于中国东北、西北和华北地区，后者也见于新疆地区。其中含有甘草甜素 (6%～14%)、甘草甜素钙-钾盐、甘草亭、甘草苦苷等。

甘草的提取物甘草甜素 (*Glycyrrhizin*) 系由甘草酸与两个分子的葡萄糖醛酸组成的苷，相对甜度约 50～100，显甜迟而留甜长，有特殊甘草味。对奎宁、咖啡因等有较强遮盖力，有很好的矫味和增香作用。另有乳化和发泡作用。在医药上有抗病毒、保护肝细胞、抗溃疡、抗过敏等作用。

其衍生物有甘草甜素的铵盐、二钠盐和三钠盐，与甘草甜素有相似的情况。如甘草甜素铵的显甜和留甜时间分别为 23s 和 133s (蔗糖为 5s 和 24s)，故特别适用于胶姆糖，在美国作为天然调味剂被列为 GRAS，适用于糖果、甜点和碳酸饮料，但不宜用于 pH 低于 4.5 的饮料，以免发生沉淀。

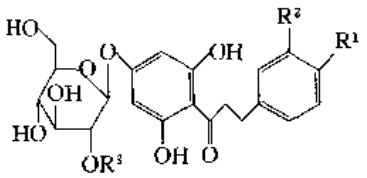
甘草为中国传统解毒、甜味剂，民间多用于酱及酱制品、腌制品等。90%纯度的甘草甜素在日本广泛用于调味品、饮料、烟叶、药物和化妆品。1987 年约占日本低热量甜味剂量的 27%，价值 20 亿日元，仅次于甜菊糖苷。在日本，甘草甜素二钠限用于酱油和豆酱，甘草甜素三钠自 1992 年起停止使用。

(3) 二氢查耳酮类 (DHC)　最早制成二氢查耳酮甜味剂是在 1963 年[44]，后来通过合成方法又获得了不少同类甜味剂[37,45]，但到目前为止，真正具有商业价值的只有如下 3 种。

a. 柚苷二氢查耳酮，由葡萄柚皮中的柚苷制成。相对甜度 490，溶解度 0.94g/L，熔点 212℃。

b. 新橙皮苷二氢查耳酮 (2)，由苦橙皮中的新橙皮苷制成，也可由柚苷合成。相对甜度 330，溶解度 0.58g/L，熔点 241～242℃。

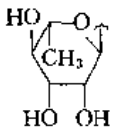
c. 橙皮苷二氢查耳酮-4′-β-D-葡糖苷 (3)，由甜橙或柠檬皮中的橙皮苷制成。相对甜度 390，溶解度 0.3g/L，熔点 119～121℃。



(2) R^1=OH; R^2=H; R^3=α-L-鼠李糖苷基

(3) R^1=OCH_3; R^2=OH; R^3=α-L-鼠李糖苷基

(4) R^1=OCH_3; R^2=OH; R^3=H



(5)　α-L-鼠李糖苷基

此外，有一种生长于巴拉圭的紫菀科植物 (*Tessaria dodoneifolia*)，从其嫩芽中可抽提出两种均属二氢查耳酮类的甜味物质[37]。一种称二氢槲皮酮-3′-已酸-4′-甲酯，相对甜度约 400，无后苦味；另一种称 3-乙酸二氢槲皮酮，相对甜度约 80。这种植物在当地的民间传统药物中用作妇女的调经药。

还有一种生长在中国南方的胡桃科植物 (*Engelhardtia chrysolepis*)，其叶子含有一种称为 "Neoastibin" 的二氢查耳酮衍生物，在当地普遍用作甜茶。

二氢查耳酮类的甜感一般出现较慢，而持留时间较长，高浓度时有后苦味。常用于胶姆糖及柑桔类果汁中。EEC 规定的 ADI 为 0～5[20]，英国准用于糖果等中。

(4) 其他非营养型天然甜味剂　自然界中已发现有 200 余种含有可食甜味物质的植物，约有 20 多种正在研究开发之中，现择部分进行简介。

a. 罗汉果苷 (mogrosides)　罗汉果系中国广西特产。据 1988 年的研究[46]，其中主要成分为罗汉果苷Ⅳ和Ⅴ，又以Ⅴ为多，其含量在 1% (重量) 以上，相对甜度 256，纯品为白色结晶，熔点 197～201℃，水溶液 pH=6.6，溶解度 6.1g/100mL，味感较好，似甘草，<180℃时稳定，甜感在 pH 4.5 时最强。LD_{50}>10g/mg (大鼠，经口)，当地用以沏茶已有数百年历史，安全性高。目前均野生，由于生长条件较苛刻[47]，故价格较高，目前多用作治疗咽痛药。如能人工栽培，降低价格，有可能进入甜味剂市场。

b. 非洲竹芋甜素 (thaumatin；商品名 Talin)　苏丹草本植物非洲竹芋 (*Thaumatococcus daniellii*) 果实假种皮中提得，分子结构分Ⅰ、Ⅱ两种成分，均属蛋白质，

分子量22209和22293，相对甜度3000～5000，甜味爽口，无异味，近似蔗糖，显味迟，持味长，兼有增强风味作用，可掩蔽苦涩味，对酸味、咸味有减缓作用，水溶液在pH 1.8～10时稳定，等电点约pH 11，因属蛋白质，加热可变性而失甜。ADI不作特殊规定（FAO/WHO，1985）。美国1984年准用于口香糖，并列为GRAS。日本1979年列为准用的天然食品添加剂，1987年日本的消费量约200kg。价格35万日元/kg。

c. 薯芋叶防己甜素（monellin） 非洲防己科植物邂逅果（*Dioscoreophyllum cumminsii*）果实中的甜味物质，共有Ⅰ～Ⅴ5种成分，属蛋白质，分子量约11000，相对甜度1500～2000，甜味性质基本与非洲竹芋甜素相似。尚未见毒理报告。

d. 覆盆子苷（rubusoside） 中国广西蔷薇科植物（*Rubus suavissimus*）叶子用热甲醇提取而得的一种甜味剂，得率超过5%（重量），其果实和植株中也有较低含量。相对甜度114，略带后苦味。当地用于沏茶及糕点已有长期历史，称甜茶。LD_{50} 2.4g/kg（大鼠，经口）。

e. Baiyunoside 1983年从中药糙苏属植物（*Phlomis betonicoides*）中分离而得。相对甜度约500，留甜时间长达1h以上。其同系物phlomisoside也正在研究中。

f. 甾类皂苷（steroidal saponins） 有一种1971年从蕨类植物水龙骨（*Polypodium vulgare L.*）中分离得到的osladin，相对甜度约3000。在甘草厥类（licorice fern）（polydiaceae的*Polyodium glycyrrhiza*）中有两种甜味物质polypodosides A和B。产于南美太平洋西北部。其中A为主体，相对甜度约600，有甘草似后留味，大鼠经口28g/kg，无毒性反应。

g. Pentadin 1989年从非洲Pentadiplandraceas科植物（*Pentadiplandra brazzeana*）果实中分离所得的一种甜味蛋白质，分子量12000，相对甜度约500。

h. Hernandulcin 由墨西哥Verbenaceac科草本植物（*Lippia dulcis*）的气生部分用石油醚提取而得。当地阿兹台克人（Aztec）约从1570年开始即作为甜味剂，相对甜度约1000，已做过毒理试验，证明无毒。

3.2. 鲜味剂

鲜味剂亦称风味增效剂或增味剂，因为当这些物质的使用量低于其单独检测阈值时，仅仅增强风味，而只有当其用量高于其单独的检测阈值时，方有鲜味产生，对各种蔬菜、肉、禽、乳类、水产类乃至酒类都起着良好的作用。鲜味剂大致分为氨基酸类及核糖核苷酸类两大类。

3.2.1. 氨基酸类

最主要的是L-谷氨酸一钠（MSG；俗称味精），味觉阈值0.014%。是目前除食糖和食盐之外世界消费量最多的一种调味剂。中国1990年的产量达250kt，生产单位200多家，其他各国的总产量在300～350kt左右。美国每年约进口42～45kt。其D-型异构体无鲜味或增鲜作用。味精可用于各种家庭和餐馆的菜肴，也用于罐头等加工食品。一般用量为0.05%～0.8%。

味精的使用在西欧一度曾引起波折。由于过量时会导致血液中谷氨酸含量的上升，造成短时的头痛、心跳加速、恶心等异常症状，甚至有报告认为对人的生殖系统也有不良影响，引起了西方消费者对味精的恐惧。但后来证明，在正常的消费范围内，并不会导致上述不良影响的出现，其中也不乏非味精所引起的其他诱因。故JECFA于1987年对ADI的规定从原来的120改为不作特殊规定，同时取消了不得用于12周岁以下的限制性规定。EEC-HACSG❶同时（1987年）也取消了对婴幼儿食品的禁用。美国列为GRAS（21 CFR § 182.1516）。EEC也以E 621编号列为安全的食品添加剂。中国于1989年列入GB 2760使用名单，可按生产需要用于各类食品。

L-谷氨酸一钠的同系物L-谷氨酸、L-谷氨酸一铵、L-谷氨酸一钾、L-二谷氨酸镁、L-二谷氨酸钙也都是鲜味剂，JECFA也于1987年同时改变了对ADI的规定，均由原来的120改为不作特殊规定。它们与其他调味剂配合使用后可产生各种独特的风味，较少单独使用。

L-天冬氨酸一钠是仅次于L-谷氨酸一钠的一种氨基酸类鲜味剂。味觉阈值0.16%。世界年消费量在250t以上。它也多与其他调味剂配合后用于咖喱、醋、鱼类罐头、蔬菜罐头、面包、饼干、饮料、酱油、汤料、调味液等中作为增鲜和风味改良剂，如用于桔汁等饮料，可产生清凉感和爽口感，与糖精钠合用可掩盖其苦味。

此外，DL-丙氨酸除有增鲜作用外，并有增强调味料、饮料、腌制品风味的效果，改善合成甜味剂味感，改善有机酸酸味，提高腌制效果等作用。味觉阈值0.06%。甘氨酸有一定的虾和墨鱼味，常用于调味酱，也用于汤料、糟渍品及含醇饮料。蛋氨酸有海胆味，日本有用甘氨酸、丙氨酸（甜味）、缬氨酸（苦味）、谷氨酸（鲜味）和蛋氨酸（海胆味）调制而成的仿生海胆酱商品。

部分氨基酸及其衍生物的鲜味强度见表18。

表18 部分氨基酸及其衍生物的鲜味强度

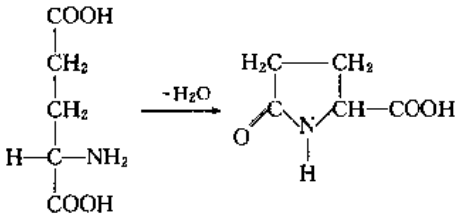
名 称	相对鲜味强度
L-谷氨酸钠一钠·H_2O	1
DL-*Threo*-β-羟基谷氨酸一钠·H_2O	0.86
DL-高半胱氨酸一钠·H_2O	0.77
L-天冬氨酸一钠·H_2O	0.077

❶ Hyperactive childrens support group，活动过度儿童维持集团。

续表

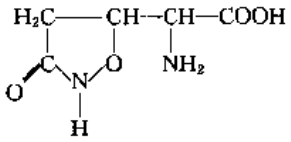
名　称	相对鲜味强度
L-α-氨基己二酸一钠·H_2O	0.098
L-口蘑氨酸	5～30
L-鹅膏蕈氨酸	5～30

L-口蘑氨酸和 L-鹅膏蕈氨酸是蘑菇类中的高强度鲜味物质，虽然目前尚未有商品供应，但正在研究之中，可望投入商业化使用[48]。L-谷氨酸(6)脱水后可形成 L-吡咯烷酮羧酸 (7)。

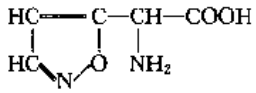


(6) L-谷氨酸　　(7) 吡咯烷酮羧酸（焦谷氨酸）

因此，从结构来看，L-口蘑氨酸 (tricholomic acid) (8) 和 L-鹅膏蕈氨酸 (ibotenic acid) (9) 也是 L-谷氨酸的衍生物。



L-口蘑氨酸 (8)



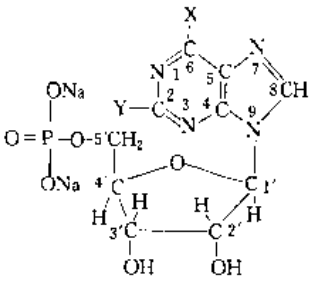
L-鹅膏蕈氨酸 (9)

3.2.2. 核糖核苷酸类

已知呈鲜味的核糖核苷酸类(简称核苷酸类)有肌苷酸 (IMP)、鸟苷酸 (GMP)、胞苷酸 (CMP)、尿苷酸 (UMP) 和黄苷酸 (XMP)。它们广泛存在于各种食品中，部分食品中的核苷酸见表 19。

表 19　部分食品中核苷酸的含量

食　品	核苷酸含量，mg/100g		
	肌苷酸	鸟苷酸	磷酸腺苷
猪肉	186	3.7	8.6
鸡肉	115	2.2	13.1
鲸肉	326	5.3	2.4
鲈鱼	188	0	9.5
鳗鱼	165	0	20.1
鱿鱼	0	0	184
海扇	0	0	116
大马哈鱼	235	0	7.8
芦笋	0	微量	4
番茄	0	0	12
竹笋	0	0	1
香菇(干)	0	216	321
松口蘑	0	95	112



IMP：X=OH；Y=H
GMP：X=OH；Y=NH_2
XMP：X=OH；Y=OH

图 4　核苷酸化学结构

从化学结构来看(图 4)磷酸基只有在核糖的 C-5′位结合的核苷酸才有鲜味，在 C-2′位或 C-3′位结合者均无鲜味。同时，只有在 C-5′位的磷酸基中二个羟基解离后才能产生鲜味，因此，所有的核苷酸鲜味剂都只有以二钠(或二钾、钙)盐的形式才有鲜味，如果羟基被酯化或酰胺化，鲜味也就失去了。嘌呤脱氧核糖核苷酸在嘌呤环的 C-6 位有一羟基，在脱氧核糖的 C-5′位有一磷酸酯，因此也有鲜味，但其鲜味强度远比其他核糖核苷酸为弱。一些合成的核苷酸衍生物，如 2-甲基-IMP、2-乙基-IMP、2-*N*-甲基-GMP、2-甲硫基-IMP 和 2-乙硫基-IMP，在有谷氨酸共存时，具有比正常核苷酸更强的鲜味。某些与谷氨酸有增效作用的核苷酸的鲜味强度见表 20。

表 20　与谷氨酸有增效作用的某些核苷酸的鲜味强度

核苷酸(二钠盐)	鲜味的相对效率
5′-IMP·7.5H_2O	1.00
5′-GMP·7H_2O	2.30
5′-XMP·3H_2O	0.61
5′-腺苷酸	0.18
脱氧-5′-GMP·3H_2O	0.62
2-乙基-5′-IMP·1.5H_2O	2.30
2-甲基-5′-IMP·6H_2O	2.30
2-苯基-5′-IMP·3H_2O	3.60
2-甲硫基-5′-IMP·6H_2O	8.00
2-乙硫基-5′-IMP·2H_2O	7.50
2-乙氧基乙硫基-5′-IMP	13.00
2-乙氧基羰基乙硫基-5′-IMP	12.00
2-呋喃硫基-5′-IMP·H_2O	17.00
2-四氢呋喃硫基-5′-IMP·H_2O	8.00
2-异戊烯硫基-5′-IMP(Ca)	11.00
2-(β-甲代烯丙基)硫基-5′-IMP	10.00
2-(γ-甲代烯丙基)硫基-5′-IMP	11.00
2-甲氧基-5′-IMP·H_2O	4.20
2-乙氧基-5′-IMP	4.90
2-*i*-丙氧基-5′-IMP	4.50

续表

核苷酸(二钠盐)	鲜味的相对效率
2-*n*-丙氧基-5′-IMP	2.00
2-烯丙基氧-5′-IMP(Ca)·0.5H_2O	6.50
2-氯代-5′-IMP·1.5H_2O	3.10
N′-甲基-5′-GMP·5.5H_2O	2.30
N′,*N*′-二甲基-5′-GMP·2.5H_2O	2.40
N′-甲基-5′-IMP·H_2O	0.74
N′-甲基-5′-GMP·H_2O	1.30
N′-甲基-2-甲硫基-5′-IMP	8.40
6-氯代嘌呤核糖核苷-5′-磷酸盐·H_2O	2.00
6-巯基嘌呤核糖核苷-5′-磷酸盐·6H_2O	3.40
2-甲基-6-巯基嘌呤核糖核苷-5′-磷酸盐·H_2O	8.00
2-甲硫基-6-巯基嘌呤核糖核苷-5′-磷酸盐·2.5H_2O	7.40

尽管对核苷酸衍生物有过不少研究，但到目前为止，真正形成商品的仅GMP、IMP和以GMP和IMP为主的核糖核苷酸（亦称呈味核苷酸）。

3.2.3. 谷氨酸类和核苷酸类的协同增效作用

谷氨酸类与核苷酸类合用，具有明显的协同增效作用，一般可增味10～20倍。有人将MSG和IMP之间的增效作用关系用一简单的式子来表示：

$$Y=\mu+1200\mu V$$

式中 Y——单独含MSG时的等鲜味度；

μ——混合液中MSG的浓度；

V——混合液中IMP的浓度。

当两者各按不同比例配合时，其相对的鲜味强度见图5。即两者各为50%时的鲜味强度，各为其单用时的9.6倍左右。事实上，核苷酸只要在MSG中占很小的比例（一般不超过10%）其综合鲜度就可以大大提高。

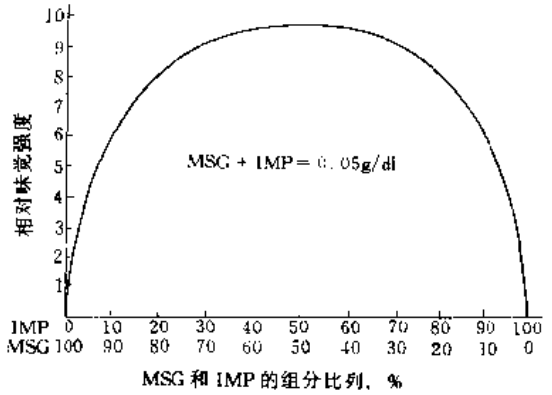


图5 MSG和IMP混合组分中的鲜味强度

在图6中可以看出，如在0.20g/dL的混合液中，用1% IMP（即0.002g/dL）代替GMP，其鲜味强度即可达相当于0.7g/dL单纯MSG的鲜度。

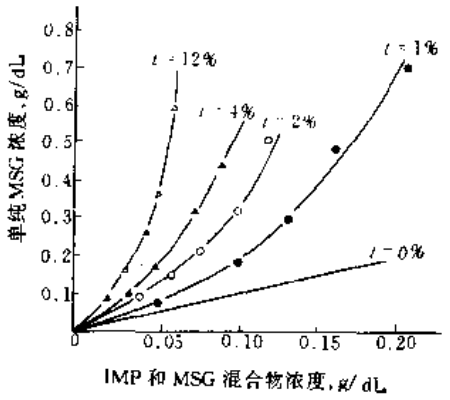


图6 IMP和MSG混合物对单纯MSG的味觉等效值；t代表混合物中IMP的含量

另有人试验得出，用由95% MSG、2.5% GMP组成的混合物7kg，可相当于45kg单纯MSG的作用；在肉汤中，甚至2.5kg上述混合物就可获得45kg单纯MSG的鲜度。正由于不同的食品具有不同的增强程度，因此Maga（1983）曾提出对下列食品的建议添加量（见表21）。

表21 鲜味剂在加工食品中的建议用量

食 品	MSG，%	由50/50 IMP和GMP配成的5′-核苷酸盐，%
汤品罐头	0.12～0.18	0.002～0.003
芦笋罐头	0.08～0.16	0.003～0.004
蟹罐头	0.07～0.10	0.001～0.002
鱼罐头	0.10～0.30	0.003～0.006
禽、香肠、火腿类罐头	0.10～0.20	0.006～0.010
调味品	0.30～0.40	0.010～0.150
番茄沙司	0.15～0.30	0.010～0.020
蛋黄酱	0.40～0.60	0.012～0.018
香肠	0.30～0.50	0.002～0.014
小吃食品	0.10～0.50	0.003～0.007
酱油	0.30～0.60	0.030～0.050
蔬菜汁	0.10～0.15	0.005～0.010
加工干酪	0.40～0.50	0.005～0.010
固体汤料	5.00～8.00	0.10～0.20
方便面用汤粉	10.00～17.00	0.30～0.60

3.2.4. 复合鲜味剂

复合鲜味剂是指由多种单纯鲜味剂组合而成的鲜味剂。包括复配型和天然型两类。天然的复合鲜味剂包括萃取物和水解物两类，前者有各种肉、禽、水产、蔬菜（如

蘑菇）等萃取物，后者包括动物、植物和酵母的水解物。从它们的化学组成来看（见表 22 和表 23，不列入水分、灰分、粗脂肪和粗蛋白等与鲜味无关的组成），主要的鲜味物质是各种氨基酸和核苷酸，但由于比例的不同和少量其他物质的存在，因此呈现出各不相同的鲜味和风味。水解植物蛋白中含有较多的谷氨酸和天冬氨酸，故鲜味强烈。

表 22　某些萃取物的主要成分

成　分	肉类萃取物，%			水产品萃取物 mg/100g		
	牛肉	猪肉	鸡肉	竹荚鱼	牡蛎	明虾
游离氨基酸	2.64	0.22	0.54			
其中：(占游离氨基酸)						
赖氨酸	19.7	4.5	7.4	30	39.4	15
组氨酸	2.7	4.5	3.7	163	12.1	7
精氨酸	4.5		1.9	5.7	416	686
色氨酸	0		1.9	1.6		0.9
天冬氨酸	0.4	4.5	7.4	12	26.1	
苏氨酸	3	4.5	1.9	8.8	9.7	15
丝氨酸	5.7	4.5	5.6	7.1		108
谷氨酸	4.9	13.6	5.6	19	264	65
脯氨酸	1.9	9.1	11.1	8.4	166	230
甘氨酸	7.6	13.6	14.8	40	248	1250
丙氨酸	24.2	18.2	14.8	28	646	58
缬氨酸	9.5	9.1	9.3	14	10.8	19
亮氨酸和异亮氨酸	8.3	4.5	7.5	28.3	32.1	28
酪氨酸	2.7	4.5	1.9	5.3	10.3	1
苯丙氨酸	3		3.7	13	8.5	7
蛋氨酸	1.9		1.9	4.5	8.4	11
5′-核苷酸钠	2.24	0.02	0.01	265	0	
肌酐类	6.53	0.36	0.16			
肌肽类	4.75	0.12	0.03			
磷酸腺苷				13.4	74	713

萃取物一般用水作为萃取剂，然后浓缩至一定浓度。工业上大多利用罐头或干制品预煮汁经脱脂等工序加工而成。水解制品一般用酸法、酶法或自溶法（酵母）水解后精制而成，水解植物中大多使用大豆蛋白，以往均以酸法为主，酸水解的基本条件是 pH 0～1，温度 100～125℃，条件较为剧烈，可导致美拉德等反应，使成品色深、带苦味，同时用盐酸水解时可水解残存的油脂而形成致癌物质 1-氯丙二醇（MCP）和 1，3-二氯丙醇（DCP）。故一度对盐酸水解植物蛋白是否应予禁用有过争论，现在一是不再用盐酸水解法，如改用硫酸或酶法；二是凡用盐酸水解的，需控制 MCP 和 DCP 在一定范围之内，故目前水解植物蛋白仍可安全使用。如用酶法水解，则所用

表 23　某些水解制品的氨基酸成分，%

名　称	水解动物蛋白			水解植物蛋白		
	明胶	干酪素	鱼粉	大豆蛋白	小麦蛋白	玉米蛋白
赖氨酸	3.85	6.80	6.69	8.62	1.98	1.81
组氨酸	0.01	2.77	2.12	2.89	1.73	2.59
精氨酸	7.63	3.15	4.74	7.05	297.00	4.40
羟基赖氨酸	0.96	0.00	0.00			
羟基脯氨酸	10.24	0.00	0.00			
苏氨酸	1.90	4.03	3.30	4.06	2.48	3.57
丝氨酸	2.92	5.54	5.42	5.39	3.96	5.70
谷氨酸	10.51	21.55	14.42	19.67	40.08	24.21
脯氨酸	14.92	12.35	4.56	11.83	15.84	11.93
甘氨酸	21.15	1.89	10.17	5.02	2.23	2.85
丙氨酸	9.56	3.02	8.04	6.05	2.33	7.78
缬氨酸	2.05	5.92	2.98	4.75	3.96	2.07
蛋氨酸	0.84	2.77	4.43	0.78	1.98	2.59
异亮氨酸	1.38	4.53	2.21	3.08	7.67	9.08
亮氨酸	3.36	9.08	6.60	3.87	3.47	4.15
酪氨酸	0.31	5.41	3.03	0.32	1.00	3.89
苯丙氨酸	2.01	4.78	0.67	3.45	4.46	5.70
天冬氨酸	5.80	6.42	18.63	13.17	3.96	7.70
合计	100	100	100	100	100	100

条件要缓和得多，如 pH 5～7 和 45～50℃即可。1994 年丹麦 Novo Nordisk 公司推出一种称为风味酶（Flavourzyme）的酶制剂[49]，由米曲霉培养而得，已取得丹麦国家食品管理部门的批准，列为 GRAS。曾用于水解植物蛋白（大豆、小麦、玉米、油菜籽等）、水解动物蛋白（明胶、酪蛋白、乳清、鱼）和水解酵母蛋白。其特点是最终水解液中游离氨基酸量可达 50%以上，而一般的蛋白酶仅 20%左右，成品色浅，无苦味，无有害物生成，且有香草似香味。

由于水解产物中大部分是氨基酸和低肽类混合产品，故有时被称为氨基酸调味剂，产品有浓缩汁、粉末状或微胶囊等形式。

酵母水解物一般以啤酒酵母、葡萄酒酵母和面包酵母为原料，是在 50℃左右下自溶 48～72h，再用盐酸使之进一步水解。故亦常称作酵母萃取物。其主要呈味物质为氨基酸、核苷酸和有机酸。由于其独特的鲜味和风味，在西方常是牛肉萃取物的良好代用品。1991 年的世界产量达 35000t。美国正以每年 11.5%的速度递增。

复配型鲜味剂由氨基酸、味精、核苷酸、天然的水解或萃取物、有机酸、甜味剂、无机盐、甚至香辛料、油脂等等调合而成，产品有成百上千种，其特点是品种多，口感各异，丰富多采，随着方便面等方便食品的高速发展，

有很大的市场和发展前途。

3.3. 咸味剂和代盐剂

不少无机盐都有一定的呈味性，有人提出，它们的呈味性质与其阴、阳离子直径的总和有关，凡低于 6.5×10^{-10}m 的盐类都呈咸味，最典型的咸味物是氯化锂（4.98×10^{-10}m），氯化钠（5.56×10^{-10}m），随着离子直径的增加，苦味也相应增加，因此 6.28×10^{-10}m 的氯化钾就既有咸味，也略有苦味，而 8.50×10^{-10}m 的氯化镁就很苦了。但由于价格等因素，真正的咸味剂只有氯化钠一种。由于过多摄入钠盐会导致高血压等症，因此对肾病等患者，需用钾、铵、镁等代替钠。氯化钾是常用的代盐剂，此外尚有谷氨酸、谷氨酸钾、谷氨酸一铵、谷氨酸盐酸盐、二谷氨酸镁等，用以生产低钠或无钠调味料，如忌盐酱油之类。

六偏磷酸钠是优良的氯化钾脱苦剂，并可掩盖其怪味。

3.4. 苦味剂

苦味剂主要用于各种饮料，适量的苦味剂与其他味感物质（主要是甜味剂）配合得好时，可产生清凉的味觉刺激。由于苦味剂的味觉阈值较其他呈味物质要低，在水中的溶解度也较小，因此一般的用量都很低。典型的苦味剂有盐酸奎宁和硫酸奎宁，常用于配制苦味型饮料，啤酒花及其萃取物是酿造啤酒和某些风味面包的苦味剂，柚苷多用于柑桔类软饮料，也可在某些食品中用以代替咖啡因。咖啡因和可可碱是咖啡、可可或茶中的苦味剂，在可乐型的饮料中加入 150～200mg/kg 的咖啡因，可以获得缓和、爽口的苦味，其他如苦木抽提物、龙胆根抽提液等也是一些饮料和焙烤制品中可用的苦味剂。

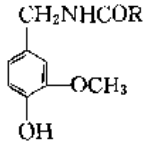
3.5. 辣味剂

辣味剂亦称辛辣剂，是一类能使味蕾和口腔粘膜产生特殊烧灼感和刺痛感的调味剂。主要有从辣椒中提取的辣椒素类、存在于胡椒中的胡椒碱、存在于姜中的姜醇、姜酮和姜油酮以及丁香中的丁香酚等等。

它们的辛辣味在口腔中的感受部位不尽相同，如胡椒的辣主要在舌端，姜的刺激部位主要在舌的边缘和舌背，辣椒则可整个口腔乃至咽喉都有炙热的辛辣感。这些物质在实际应用中往往以天然形式（如胡椒粉、辣椒干），或萃取物（如辣椒油树脂、姜油、姜油树脂）的形式使用，只有辣椒素类有以辣味成分为主的商品。

辣椒中含有红色素和辣味物质两大类。辣味物质可以从辣椒子中榨取或用溶剂浸提而得，也可以从辣椒皮中将两者同时浸提出来后，再用多元溶剂使辣味物质和辣椒红色素分离而得。也有用 CO_2 进行超临界萃取的报道，即将辣椒干粉碎后在 49MPa（500kgf/cm²）、85℃的条件下用 CO_2 萃取出辣味和色素的混合物，再在 16.7MPa（170kgf/cm²）、85℃下用 CO_2 萃取出辣味物质，最后在 16.7～49MPa（170～500kgf/cm²）、85℃下用 CO_2 萃取辣椒红色素。

辣椒中的辣味物质是一组 3-甲氧基-4-羟基苯甲酰胺类物质，已知有 14 种[50]。



辣椒中各辣味物质的基本结构

式中的 R 分别为：

(1) $(CH_3)_2CHCH:CH(CH_2)_4$— 辣椒素（capsaicin）

(2) $(CH_3)_2CH(CH_2)_6$— 二氢辣椒素（dihydrocapsaicin）

(3) $(CH_3)_2CH(CH_2)_5$— 降二氢辣椒素（nordihydrocapsaicin）

(4) $(CH_3)CH(CH_2)_7$— 高二氢辣椒素（homodihydrocapsaicin）

(5) $(CH_3)_2CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_4$— 高辣椒素（homocapsaicin）

以上 5 种辣椒中的主要成分，共约占 90%，其中辣椒素最多，占总辣味物质的 75%。此外，尚有微量的：

(6) $CH_3CH_2(CH_3)CH(CH_2)_6$—

(7) $CH_3CH_2(CH_3)CHCH{=}CH(CH_2)_4$—

(8) $CH_3(CH_2)_6$—

(9) $CH_3(CH_2)_7$—

(10) $CH_3(CH_2)_8$—

(11) $CH_3(CH_2)_9$—

(12) $CH_3(CH_2)_{10}$—

(13) $CH_3CH_2(CH_3)CH(CH_2)_4$—

(14) $CH_3(CH_2)_{11}$—

另有 R = $(CH_3)_2CHCH(OH)CH{=}CH(CH_2)_3$—，称辣椒素醇（capsaicinol），无辣味。

上述各种物质的辣度与 R 的碳原子数有关，当碳原子数为 9（简称 9C，下同）时辣度最强，如设其相对辣度为 1，则 8C 时为 0.75，10C 时为 0.50，7、11 和 12C 时为 0.25，6C 时为 0.1。C9 时的味觉阈值为十万分之一。

3.6. 其他调味剂

茶叶、红葡萄酒、香蕉、柿子都有一定的涩味，其生成物质主要是单宁和多酚类化合物，这类物质不单能产生涩味，同时也往往产生苦味，由于涩味并不是太受欢迎的一种味感，因此没有这类专门用途的添加剂。

薄荷中的 L-薄荷醇、留兰香中的 L-香芹酮、桉树叶中的桉叶素等入口后会产生清凉感，它们往往作为香原

料来配制各种香精。尽管木糖之类入口后也会产生轻微的清凉感，但这是由于晶体吸热溶解所致。

4. 食用香料

香料亦称“增香剂”。是一类能使嗅觉器官感受出气味的物质。由于有些物质同时具有刺激味觉器官的能力，故有时常将凡能刺激味觉器官或嗅觉器官的统称为“风味物质”。也有一些称为香料前驱物质，可在食品烹调或加工过程中因受热等作用而产生香味。但就食品添加剂而言，食用香料是指以能赋于食品香气为主的物质，个别尚兼有赋于特殊滋味的能力。

按中国 GB/T 14156—93“食品用香料分类与编号”中的术语解释：食品用香料是“能够用于调配食品用香精的香料。它包括天然香味物质、天然等同的香味物质和人造香味物质三类”。其中“天然香味物质”是指“用纯粹物理方法从天然香原料中分离得到的物质”；“天然等同的香味物质”是指“用合成方法得到或从天然芳香原料经化学过程分离得到的物质，这些物质与供人类消费的天然产品中仍存在的物质在化学上是相同的”；“人造香味物质”则是指“在供人类消费的天然产品中尚未发现的香味物质”。

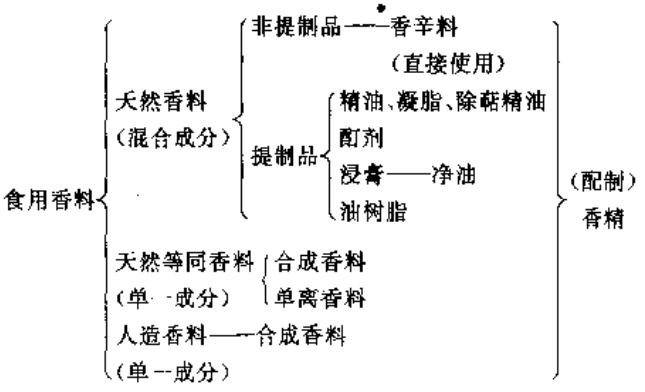
按 CCFA 对香料和色素的分类如下。

(1) 天然的　用物理方法从天然物质中取得。

(2) 与天然等同的　指其化学结构是天然物质中存在的，由合成方法取得。

(3) 人工的　其化学结构不存在于天然物质中，由化学合成法取得。

按美国 FDA 对食品添加剂中的食用香料，分为“天然香味物质和与香味有关的天然物质”和“合成香味物质和辅助物”两类 (CFR § 172、510 和 § 172、515)。前者包括植株部分、液体和固体萃取物、浸膏、净油、油脂、树胶、油树脂、香脂、蜡和蒸馏品；后者则包括所有单一成份的合成香料和单离香料。其基本分类如下：



也有人将以动植物天然原料、发酵产物和由天然原料所得基料制成的香料，如均由粮食发酵所得的丁酸和乙醇，合成为乙酸乙酯，统称为全天然香料。这类香料的发展特别快，相对价格也高。

作为直接应用的增香用食品添加剂，除香辛料外，一般均配制成香精后使用。

食用香料的品种繁多。美国由食用香料制造者协会 (FEMA) 提出的、由 FDA 认可的属于 GRAS 范围的食用香料，共达 1754 种[D61]。中国 1987 年 1 月 1 日起执行的 GB 2760—86 中(包括已公布的至 1990 年补充品种)，准用和暂时允许使用的香料 (不包括香辛料) 共 703 种。1993 年公布的 GB/T 14156—93 中，列入编号的共 720 种。

与其他食品添加剂一样，食用香料的发展近年来十分迅速。据报道，国际香料工业 1970 年的销售总额约 13 亿美元，至 1981 年约 42 亿美元，年平均增长率约 13.6%。1985 年世界销售总额约 78 亿美元。美国 1980 年食用香料的销售额约 25.5 亿美元，1990 年增至 51 亿美元。

在国际贸易方面，1980 年为 13.6 亿美元。其中美国约占 1/3。

1987 年世界香精产值约 23 亿美元，其中饮料约占 31%，快餐、方便食品和加工肉制品约占 15%，焙烤制品、糖果、巧克力约占 20%，乳制品和油脂约占 15%。

中国 1980 年共生产天然香料约 6 000t，合成香料 1 000t，香精 6 600t，生产总值约 4.6 亿元。1993 年香料生产共 36 702t，香精 28 789t，出口金额共 3.2 亿美元。1993 年共有香料企业 450 家，总产值约 58 亿元，约为 1985 年的 4 倍 (1985 年为 14.8 亿元)，为 1955 年的 122 倍 (1955 年为 4759 万元)。

由于方便食品的迅速发展，大大推动了香料工业发展。随着国民经济的发展，购买力随之提高，家庭烹饪有所减少，代之而起的是方便食品、快餐市场和加工食品。作为商品性质的这类食品，为提高其商品价值，对食用香料的需求也大大增加。如国内大力发展的方便面，香料已成为不可缺少的配料之一。正由于这样客观的需要，也推动了食用香料技术的发展，如近年来开发的各种具有牛肉、猪肉、鸡肉、明虾、烤肉、芝麻之类的合成香料和香精，日新月异，迅速地充实着已经很庞大的香料名单。但从实际需要来看，仍有不少难以满足的缺门，如番石榴、西番莲、榛子、桃子、蘑菇、香菇、羊肉、鸭肉、蟹肉、贝类等香味的香料仍嫌不足。

在实际使用中，除香辛料外，一般均配成香精后使用。从对象分，除糖果、巧克力、乳品、焙烤制品、软饮料、冷饮等的一般加工食品外，尚有烟用和酒用香精。以形式分，除一般水质、油质和乳化香精外，尚有微胶囊和固体粉末等香精。

中国 1991 年白酒产量 5240kt，1992 年为 6000kt (不包括村办、个体的生产者)。目前倾向于酒度低、风味浓郁的低度白酒。但固态发酵直接形成的低度白酒杂味重、香气不纯，因此在向“酒精对制白酒”方向发展。目前液

态生产的白酒已达总量的70%左右，酒精对制白酒的技术已在绝大多数酒厂采用。其中需用各种香型的香料。如以平均添加量1%～2%计，每年约需酒用香精4200～8400t。

4.1. 天然香料

4.1.1. 香辛料

香辛料（辛香料）是指各种具有特殊香气、香味和滋味的植物全草、叶、根、茎、树皮、果实或种子，如月桂叶、桂皮、茴香和胡椒等，用以提高食品风味。因其中大部分用于烹调，故又称“调味香料”。

按美国香辛料协会（American Spices Association）的定义为：“凡主要用来供食品调味用的植物，均可称之为香辛料”。

一般香辛料均含有一定量的挥发性精油。常为提取精油，酊剂、油树脂、浸膏等的原料，或用以配制五香粉、咖喱粉等调味料。

香辛料中的有效成分一般可用溶剂提取，而无香辛作用的纤维素、糅质、矿物质，淀粉、糖等不溶于溶剂的成分可被分离掉。这样可以提高利用效率（如桂皮等直接用于烹饪时，其有效成分仅约利用25%，如制油树脂，则抽出率可达95%以上）。并有降低所附微生物、减少贮藏和运输吨位及使用方便等优点。故提取精油和油树脂等制品，已成为香辛料的重要发展趋势。

不少香辛料已有上千年的食用史。在正常使用范围内无毒性问题。

在国际市场上，胡椒的贸易量约占香辛料的1/4，1987年为133kt。美国1992年进口黑白胡椒的金额为6060万美元。其他依次为丁香、姜、肉豆蔻和锡兰肉桂。

美国进口金额最大的香辛料（香原料）是香荚兰豆，1992年达6900万美元，约1310t。主要用以制备香荚兰豆浸膏，其中含香味组分200多种，其中香草醛约占20%，质量远优于以合成香草醛为主的香草香精，故美国大多名牌的香草型冰淇淋等乳制品，只用天然的香草抽提液。

4.1.2. 天然提取香料

天然提取香料是用蒸汽蒸馏、压榨、萃取、吸附等物理方法，从芳香植物不同部位的组织（如花蕾、果实、种子、根、茎、叶、枝、皮或全株）或分泌物中提取而得的一类天然香料。由于提取方法的不同，分以下各种提取制品。

（1）精油（essential oil） 亦称“芳香油”，是天然香料中的一大类。成分多为萜类和烃类及其含氧化合物，十分复杂，多的可达数百种。其含量常因原料的栽培地区和条件等的不同而有很大差异，香味亦可有明显不同。精油的提取方法，最普遍的是水蒸汽蒸馏，亦常采用溶剂萃取。唯所用溶剂应采用食用级产品。一般来说，戊醇和己醇适用于花蕾，甲苯适用于含芳烃化合物的精油，乙醇或丙酮适用于酚类化合物，含氯溶剂适用于含胺类化合物的精油。

世界上总的精油品种在3000种以上，其中具有商业价值的约数百种，适用于食品的约百余种。

美国在1982年至1991年的10年间，精油市场的平均年增长率为8.7%，1991年的销售额达1.95亿美元，年消费量在18.24～19.15kt左右。而合成香料的年增长率平均仅3.7%。

在各种精油中，中国生产的桂皮油在世界市场上占有重要地位。美国1992年共进口约20×10^4kg，主要来自中国和斯里兰卡。

（2）酊剂（tincture） 是指用一定浓度的乙醇，在室温下浸提天然动物的分泌物或植物的果实、种子、根茎等并经澄清过滤后所得的制品。一般每10mL相当于原料20g。如海狸酊、枣子酊等。

（3）浸膏（concrete） 是指用有机溶剂浸提香料植物组织的可溶性物质，最后经除去所用溶剂和水分后所得的固体或半固体膏状制品。一般每mL相当于原料2～5g。如桂花浸膏。

（4）香膏（balsam） 是指芳香植物所渗出的带有香成分的树脂样分泌物，如吐鲁香膏。

（5）香树脂（resinoid） 是指用有机溶剂浸提香料植物所渗出的带有香成分的树脂样分泌物，最后经除去所用溶剂和水分的制品。

（6）净油（absolute） 是指植物浸膏（或香脂、香树脂及用水蒸气蒸馏法制取精油后所得的含香蒸馏水等的萃取液），用乙醇重新浸提后再除去溶剂而得的高纯度制品。也有的经冷冻处理，滤去不溶于乙醇的蜡、脂肪和萜烯类化合物等全部物质，再在减压低温下蒸去乙醇后所得的物质。属高度浓缩，完全醇溶性的液体香料。是天然香料中的高级品种。如玫瑰净油。

（7）油树脂（oleoresin） 是指用有机溶剂浸提香辛料后除去溶剂而得的一类天然香料，呈粘稠状液体。主要成分为精油、辛辣成分、色素和树脂，有时也含非挥发性油脂及部分糖类。为天然香辛料有效成分的浓缩液，其浓度约为香辛原料的10倍。如黑胡椒油树脂等。

精油等提取物与香原料相比，有下列各优点。

（1）通过提取，可获得所需物质的95%左右，经济效益高。若直接应用香原料（如丁香、桂皮类），其有效率仅25%左右，余均弃去未能利用。

（2）提取品均符合严格的卫生要求，可直接用于食品（或配制后直接应用），而香原料一般均含有大量细菌（如胡椒粉等）。

（3）提取品可相互混合后直接配制香精。

(4) 提取品耐贮藏，不易变质，可长年供应。而香原料在保藏过程中易腐败、发霉、变质，香气损失严重，即使像八角茴香之类较耐贮藏的香原料，一般经 6 个月贮藏后香气约损失 50%。

(5) 提取品体积小，仓贮运输费用亦低。表 24 为部分精油和香辛料的当量值（香气相当于 100kg 香原料所需的精油量，以 kg 计）。

表 24　部分精油和香辛料的当量值，kg/100kg

品　种	当量值	品　种	当量值
多香果	25	圆当归根	0.75
苦杏仁	0.5	圆当归籽	1
大茴香	2.5	辣根	1
丁香罗勒	0.15	月桂叶	1
藏茴香	2.5	独活草根	0.5
小豆蔻	3	肉豆蔻衣	5
肉桂	1.5	甘牛至	0.5
桂皮	0.5	芥菜籽	0.25
丁香	15	肉豆蔻	5
芫荽籽	0.75	姜	0.25
枯茗籽	3	洋葱	0.75
莳萝籽	4	牛至	0.75
莳萝草	1	黑胡椒	1
茵陈蒿	0.13	迷迭香	0.5
小茴香籽	5	鼠尾草	1.25
大蒜	0.5	欧洲薄荷	0.25
芹菜籽	2	百里香	2

4.2.　天然等同香料和人造香料

天然等同香料和人造香料是从该类香料的来源为出发点的一种分类方法，其主要原因是与它们的安全性有关，即凡与天然等同的香料，其安全性要高于人造香料。如从获得的来源看，则除少量天然单离成分 (isolate)（如天然薄荷脑）之外，均由人工合成方法获得，故也常称为人工香料或合成香料。

从香原料到精油、油树脂等提取的精制品，是香料工业的一大进步。从精油等中分离出单体以应用于香精的配制，这又是一大进步，因为它摆脱了原来香型的局限，例如从香茅油中单离所得的香叶醇，具有香茅油所不具备的玫瑰花香。在天然精油等中往往存在着一些含量极低，不易提取的香料化合物，或因精油本身太贵而不经济等原因不宜提取，因此采用化学合成的方法制取。同时在有机合成和调香中又发现了许多天然含香化合物所没有的，只能用人工合成的香料，这又是香料工业的一大进步。人工香料的工业化虽有一百多年的历史，但基本上还是一些在天然品中含量较高的单体。近年来随着质谱、高压液相色谱等精密化学分析手段的建立，能对许多天然食品中香味成分的分离和鉴定，使合成香料有了极快的发展，如在 1960 年前尚不知道吡嗪，噻嗪之类具有肉类、洋葱等等特殊香气，现在则出现了 40 多种吡咯类化合物和 50 多种吡嗪类化合物，也开发了一大批含硫的噻吩、噻唑等具有特殊香味的杂环化食物。目前中国纳入编号的天然等同香料，计有醇类 84 种，酚类 16 种，醛类 67 种、酮类 44 种、酸类 35 种、酯类 161 种、内酯 15 种，烯烃 12 种、杂环 55 种，并将不断扩大。

也有一部分因安全性问题而被禁止使用，如美国规定不得用于食品的有：白菖蒲及其衍生物，邻氨基苯甲酸桂酯，香豆素等。

4.3.　食用香料的进展

食用香料与其他食品添加剂一样，无论在品种、产量、销售量、销售金额等各个方面，都在以很高的速度递增。世界对香料的消耗量，如以 1970 年为 100%，则 1978 年为 360%，1985 年为 600%。1978 年的消费量约为 1.7 亿美元，1990 年增至 7.05 亿美元，年平均增长率达 12.4%。

中国近年来香料、香精的生产发展情况如表 25 所示。即近 40 年来，香料的产量增加了 27.3 倍，香精增加了 70 多倍。

表 25　中国香料香精生产量，t

年份	1955	1960	1965	1970	1975	1980	1985	1990	1993
香料	1344	8608	7457	6499	7602	15665	16911	20387	36702
香精	409	9166	1114	2120	4317	6580	15230	17258	28789

在生产技术方面，主要表现在以下几个方面。

(1) 采用动态的液固提取法，以提高萃取液的浓度和产量。

(2) 采用超临界流体萃取法，以最大限度地保持香原料中原有的各种香成分，包括热敏性成分。同时也解决了残存溶剂和溶度不高等缺点。

(3) 采用细胞培养法，以制备天然成分的香料。

(4) 微胶囊技术的应用，可大幅度降低加工中不必要的损耗，可使之在适宜的条件下释放。

(5) 采用微生物发酵法生产天然成分的香料。例如表 26 所示。

表 26　生物合成香料举例

主要产品	存在的天然品	所用微生物（以食品中所用者为限）	主要基料
甲基酮类	干酪	娄地干酪青霉	脂肪酸
丁酸	奶油	丁酸梭菌	葡萄糖
内酯类	桃子，椰子	皮屑芽胞菌	脂类
香芹醇，香芹酮，二氢香芹酮	留兰香及其他精油	极毛杆菌属	苧烯

续表

主要产品	存在的天然品	所用微生物（以食品中所用者为限）	主要基料
d-乳香酮 *d*-反式乳香醇		黑曲霉	*α*-蒎烯
干酪似香气	干酪	乳杆菌属及链球菌属	复制乳
面色似香气	面包	啤酒酵母	蔗糖和牛奶

其他可参见香精和香料。

5. 食用色素和发色剂

食用色素亦称着色剂，是使食品染色后提高商品价值的一类呈色物质。因来源不同，一般分为天然色素和合成色素两大类。合成色素的优点是色泽鲜艳，着色力强，不易褪色，用量较低，性能较稳定，但一般合成色素，主要属苯胺类色素，其中有的在人体内可形成致癌物质 *β*-萘胺和 *α*-氨基萘酚，因此合成色素的品种已大幅度下降。但由于合成品在稳定性和价格等方面的优点，总的消费仍呈上升趋势，如美国 1970 年合成色素的消费量为 2005.5t，1990 年增至 3834.5t，20 年内用量约增加一倍。德国耗用食用色素约 150t/a，其中合成色素约占 70%。天然色素的优点是安全性高（个别除外），资源丰富，缺点是稳定性差，着色力低，成本高，但在消费者安全第一的心理指导下，天然色素的发展远快于合成色素。如日本 1987 年天然品用量达 23313t，合成品仅 203t，天然品的消费金额约为合成品的 10 倍。

5.1. 合成色素

由于合成色素的安全性问题比一般食品添加剂突出，故各国对它均有极为严格的限制（见表 27）。不单在

表 27 部分国家准许使用的合成色素品种及编号

名称	中国	美国 (ED & C No)	加拿大	欧共体 (EEC No)	英国	日本	ADI 值 mg/kg	不准用国家
酸性红 52						赤 106		
酸性黄 17					黄 5			
阿洛拉红		红 40	✓	(CE129)	红 17		0～7	澳大利亚，挪威，瑞典，日本，芬兰
苋菜红	✓		✓	E123	红 4	赤 2	0～0.75	挪威，美国
偶氮玉红			✓	E122	红 3		0～4	瑞典，挪威，美国，日本
亮黑				E151	黑 1		0～1	芬兰，挪威，美国，日本，加拿大
亮蓝	✓	蓝 1	✓	(E)133	蓝 2	蓝 1	0～12.5	澳大利亚，挪威，比利时，法国，希腊，意大利，西班牙，瑞士，德国，瑞典
棕色 HT				(E)155	棕 3		0～0.25	澳大利亚，挪威，美国，法国，比利时，丹麦，瑞士，瑞典，德国
桔红 2 号		✓①						
赤藓红	✓	红 3	✓	E127	红 6	赤 3	0～0.1	
坚牢绿		绿 3	✓	(E143)	绿 3	✓	0～25	
坚牢红				✓				
食用绿 3				E142	绿 4		0.5	芬兰，挪威，美国，日本，瑞士，加拿大
靛蓝	✓	蓝 2	✓		蓝 24	蓝 2	0.5	
立索玉红		红 7		E180				
专利蓝 V				E131	蓝 5			
荧光桃红						✓		
胭脂红	✓			E124	红 2	赤 102	0～4	挪威，美国
喹啉黄				E104	黄 13			澳大利亚，挪威，美国，日本
红色 2G				(E)128	红 10			澳大利亚，挪威，美国，日本，加拿大，瑞典，瑞士，芬兰
孟加拉玫瑰红						赤 105		
日落黄	✓	黄 6	✓	E110	黄 22	黄 5	0～2.5	挪威，芬兰
柠檬黄	✓	黄 5	✓	E102	黄 17	黄 4	0～7.5	澳大利亚，挪威
棕色 FK				(E)154	✓			
橙色 B		✓②						
新红	✓							

① 美国准用于橙子表面，不准用于其他加工食品，限量 2mg/kg。

② 美国准用于香肠表面，限量 150mg/kg。

品种和质量指标上有明确的限制性规定，对生产单位也有明确的限制。中国指定上海市染料研究所为全国独家生产厂，生产能力 800～1000t/a。各国准许使用的合成色素的品种各不相同，国际上最高时使用的合成色素共约有 100 多种，现允许使用的已限制到 39 种，中国和美国均 9 种（品种有所不同），英国 22 种，EEC 约 20 种，日本 11 种。由于各国对食品色素的名称常用编号表示，如美国为 "FD & C，№"，欧共体为 EEC №，英国、日本也各有不同编号名称，故表中有编号者即为该国准用的合成色素及其正规名称。

尽管合成色素对光、热、酸碱性、还原剂等的感受性（不褪色性）一般来说比天然色素强得多，但也并不是绝对的和千篇一律的，因此在使用选择上应予必要的注意。此外，各种合成色素的溶解性在选用时也十分重要。它们的主要情况综合如表 28 所示。

表 28　合成色素的主要性质

名　称	不褪色性①						溶解度，g/100mL			
	光	热	碱	果酸	苯甲酸	SO_2	水	甘油	乙醇	丙二醇
柠檬黄	A	A(至105℃)	B(转红)	A	A	A	10	7	微溶	2
喹啉黄	B	B(至105℃)	D	A	D	A	14	微溶	微溶	微溶
日落黄	A	A(至205℃)	C(转红)	A	A	C	10	4	微溶	1
立索玉红	B	B(至105℃)	C	A	B	C	4	2	微溶	1
胭脂红	B	A(至105℃)	B	B	B	C	12	微溶	微溶	4
苋菜红	B	A(至105℃)	C(转蓝)	A	B	C	7	1	微溶	微溶
红色 2G	A	B(至205℃)	A	B	B	B	6	1	不溶	3
赤藓红	C	B(至105℃)	C(转蓝)	D	D	B	6	3	1	16
阿洛拉红	B	A(至105℃)	C	A	B	C	12	2	微溶	2
靛蓝	C	C(至105℃)	D	C	D	D	1	微溶	微溶	微溶
专利兰 V	B	B	C	D	D	C	4	3	微溶	20
亮蓝	B	A(至105℃)	B	A	A	A	20	5	微溶	20
食用绿 S	D	A(至205℃)	D	B	B	B	5	1	微溶	2
坚牢绿	C	C	D	C	C	B	20	20	20	20
棕色 FK	C	B(至105℃)	A	B	B	B	20	5	微溶	不溶
棕色 HT	B	A(至205℃)	A	A	A	C	20	5	不溶	15
亮黑	B	C	D	B	B	D	5	微溶	微溶	不溶

① A—很好；B—好；C—中等；D—差。

一般色素在加工食品中由于溶解性而造成混色，因此往往需要能不溶于水和有机溶剂的色素（颜料）；增强水溶性色素在油脂中的分散性；提高色素对光、热、盐等钝性，铝色淀即为此而开发。铝色淀由水溶性色素在液体状态下与新制备的氢氧化铝（可由硫酸铝或氯化铝与碳酸钠或磷酸氢钠或氨反应后的未干燥物）吸附形成色淀后过滤，用水洗涤并干燥而得。一般含色素 10%～40%，呈粉状。适用于各种粉状食品、小吃食品、胶姆糖（嘴内不致染色）、糖果（尤其与二氧化钛配成悬浮液后的涂层或片状糖果）和各种压片食品。

中国允许使用的 8 种合成色素，也都相应的有铝色淀制品。

对于合成色素的安全性，一直是消费者敏感的问题，应该认为过去有些合成色素确实有碍健康，但都也被陆续禁用，目前准用的都通过十分严格的毒性试验，求得了 ADI 值，因此只要在符合 ADI 值的范围内使用，应该认为安全是有保证的，其他参见 1.5.2. 有关食品添加剂毒性的不同看法。

5.2.　天然色素

天然色素大部分取自植物（如各种花青素、类胡萝卜素），部分取自动物（如胭脂虫红）和矿物（如二氧化铁）。国际上已开发的天然色素已达 100 种以上，正式批准的，美国有 26 种，EEC 13 种，中国 34 种，日本 56 种（日本对天然色素不加限制，可自由使用）。

一般来说，天然色素的最大优点是相对的安全性较高，而缺点则是染色力较弱，稳定性较差，用量较多。

各种主要天然色素的主要性质见表 29。

中国生产天然色素的工厂共有百余家，年总产量近 10kt。其中产量最大的是焦糖色，共约 7kt（不包括自产自用），其次为红曲红、栀子黄、叶绿素、姜黄、红花黄、辣椒红、紫胶红、高粱红、可可（壳）色素等，并均有一定的出口量。此外，高粱红、天然苋菜红、和落葵红等在质量上已处于国际领先地位。

日本是使用天然色素最多的国家之一（1987 年达 23kt，合成色素仅 200t），其中部分由中国供应。日本 1990 年对天然色素的需要量见表 30。

天然色素中耗用量最多的是焦糖色，约占总量的 80%左右。1990 年国际市场约 160kt，其中美国 20kt 以上，日本近 20kt，中国近 10kt。

焦糖色的生产方法最初只有非铵法一种，即由蔗糖类原料用不同酸或碱加热熬制而成，这种方法较难掌握，成品色率不高，故有了改进的加铵和加氨催化法，可获得较高的色率，工艺也较稳定。但氨的参与可生成对人体有害的惊厥剂 4-甲基咪唑，中国在 1988 年以前规定不能使用铵法生产的焦糖色，后规定了 4-甲基咪唑和二氧化硫的限量，才允许使用，但有的国家（如波兰）至今仍禁止

表29 天然色素的主要性质

类别	色素名称	主要成分	稳定性						溶解性 g/100mL			食品中有效浓度 mg/kg	备注
			光	热	氧	微生物	酸	碱	水	植物油	乙醇		
花色苷类	葡萄皮	花葵素	差	差	差	中	好	差	易溶	不溶	易溶	0.5%～5%	1. 一般酸性时呈红色，中性时呈紫色，碱性时呈蓝色
	红莓	花青素	好	好	好	中	好	差	易溶	不溶	易溶		2. 金属离子（尤其是锡、铁和锰）呈色转蓝
	玫瑰茄	花翠素	可	中	好	中	好	差	易溶	不溶	易溶		
	红球甘蓝	（多种）	好	好	好	中	好	差	易溶	不溶	易溶		
	接骨木	甲基花青素	可	好	好	中	好	差	易溶	不溶	易溶		
	黑加仑		好	好	好	中	好	差	易溶	不溶	易溶		
	紫玉米	锦葵色素	好	极好	好	中	好	差	易溶	不溶	易溶		
	萝卜红	天然葵苷	好	好	好	中	好（桔红色）	中（黄色）	易溶	不溶	易溶		
类胡萝卜素	番茄红素	番茄红素	好	好	好	中	好	好	不溶	0.1			
	胭脂树橙	红木素	中	好（125℃以下）	极好	好	差	好	不溶	溶	溶	0.5～10	低酸时可发生沉淀，遇金属离子变混
	胭脂树橙	降红木素	中	好（125℃以下）	极好	好	差	好	溶	不溶	溶		
	β-胡萝卜素	β-胡萝卜素	中	好	差	中	好	好	不溶	0.05～0.1	不溶	2.5～50	对 SO_2、抗坏血酸稳定
	阿朴胡萝卜素	阿朴胡萝卜素	中	中	差	中	好	好	不溶	0.7～1.5	微溶	1～20	
	斑蝥黄	斑黄	中	好	中	中	好	好	不溶	0.005～0.02	微溶	5～60	
	辣椒红	辣椒红素	中（油树脂）差（粉状）	好	差	中	好	好	不溶	溶		0.2～10	
	番红花	藏花红酸	差	好	差	中	好	中	溶	不溶	溶		受 SO_2 漂白
	栀子黄	藏化素	差	好	差	中	好	中	溶	不溶	溶		
	叶黄素	叶黄素	好	好	中	中	好	好	不溶	溶	溶		对 SO_2 很稳定
黄酮类	高粱色素	芹菜苷	好	好	好	好	好	好	易溶	不溶	易溶		遇铅、铁离子成黑色
	可可色素	聚酮糖苷	极好	极好	好	好	好	好	易溶	不溶	易溶		
	菊黄素	大花金鸡菊查耳酮苷等	极好	极好	好	中	好（黄色）	可（橙黄色）	易溶	不溶	易溶		
	红花黄	红花黄	好	中	中	中	好	可	易溶	不溶	微溶		
甜菜碱色素	甜菜红	甜菜红苷	差	差	好（粉状）中（液状）	好（粉状）中（液状）	好	差	溶	不溶	溶		对 SO_2 稳定，pH 3.5～5.0 最稳定
奎宁类	胭脂虫红萃取液	胭脂虫红酸	好	好	好	好	好（呈橙色）	沉淀（紫色）	溶	不溶	溶	25～1000	
	胭脂虫红色淀	胭脂虫红酸铝	极好	极好	极好	极好	pH3以下沉淀	稳定（蓝色）	不溶	不溶	不溶		

续表

类别	色素名称	主要成分	稳定性						溶解性 g/100mL			食品中有效浓度 mg/kg	备注
			光	热	氧	微生物	酸	碱	水	植物油	乙醇		
奎宁类	檀香木	檀香木A和B	好	好	好	好	好(橙至红)	好(红)	不溶		溶		
	紫草根	紫草红					好(pH 6以下)	蓝(pH 6以上)	微溶	不溶	溶		
	紫胶红	紫胶酸	极好	极好	极好	好	好	中	微溶	不溶	溶		中性时染色性差
卟啉类	叶绿素	叶绿素a和b	差	差	差	差	差	略优于酸性	不溶	溶	溶		
	叶绿素铜	叶绿素铜	好	好	好	好	中	好	不溶	溶	溶		
	叶绿素铜钠	叶绿素铜钠盐	好	好	好	好	可沉淀	好	溶	不溶	溶		
类黑精	酱色		好	好	好	好	视品种而异	视品种而异	易溶	不溶	易溶	1000～5000	
	麦芽		好	好	好	中	好	差	溶	不溶	溶	抽提液 0.2～60	
其他有机色素	姜黄	姜黄素	差	好	中	可	好	可(趋橙色)	微溶	溶	溶	油树脂 2～640	
	核黄素	核黄素	差	好	中	可	好	差	微溶	微溶	不溶		
	植物炭黑	碳	极好	极好	极好	极好	极好	极好	不溶	不溶	不溶		
	苔色素	地衣红	好	好	好		好	好	不溶	不溶	溶		
	蓝靛色素	蓝靛	差	好	好		可	差	溶	不溶	微溶		
	红曲色素	潘红等	可	极好	好	极好	好	好	不溶	溶	溶		
无机色素	二氧化钛	二氧化钛	极好	极好	极好	极好	极好	不溶	不溶	不溶	不溶	50～5000	
	碳酸钙	碳酸钙	极好	极好	极好	极好	微溶于盐酸	不溶	微溶	不溶	不溶		

表30　日本1990年对天然色素的需要量

续表

名称	色价 $E^{1\%}_{100}$	需要量,t
焦糖		18 000
胭脂树橙	1%固体	1100
辣椒色素	200	250
胭脂虫红	80	170
紫胶色素	150	10
栀子黄	100	200
栀子蓝	50	30
红花黄	200	30
可可色素	100	30
姜黄素	纯品	3
姜黄粉	天然粉	200
藻蓝色素	60	10
高粱色素	100	24
葡萄皮色素	80	25
红甘蓝色素	100	90
紫玉米色素	80	55
葡萄汁色素	40	10
浆果类色素	40	90
甜菜红	20	60
叶绿素	浓度1%	5

使用铵法焦糖色。

按FAO/WHO（1988）规定，将焦糖色分成普通焦糖、碱性亚硫酸盐焦糖、氨法焦糖和亚硫酸盐-氨法焦糖4种，对所用的原料、酸、碱、铵、亚硫酸盐乃至消泡剂都作了明确的限制，4种产品的质量指标也有所不同，如呈色强度分别为0.01～0.12；0.06～0.10；0.08～0.36；0.10～0.60。ADI分别为：不限制；未规定；0～200；0～200。

中国曲喜庆等[51]从1989年起，通过三年多的研究，成功地研究出了一种独特的非铵生产法，既解决了消除4-甲基咪唑的问题，又可获得一定色率的（但尚低于标准）耐酸型和耐碱型固体粉末。

5.3. 食用色素的进展

食品添加剂（包括食用色素）对机体的危害，主要是其本身或其分解产物由肠道吸收所致，当分子量达到1000以上时，即无法被吸收而由肠道排出，就不会或大大降低其对人体的危害。据此，美国Dynapol公司研究使某些发色团固定在某一聚合物上，使其分子量大到足以无法穿过胃肠道粘膜，已制成两种分子量约3万的红色聚合色素，一种分子量为13万的黄色聚合色素，经同位素标记试验证实几乎完全不能被人体吸收，分别具有类似苋菜红和柠檬黄的光谱特征，其性能类似于对应的水溶性合成色素，而稳定性更高，适用于多种食品的着色，1987年曾向FDA提出申请，因资料不足而被撤回，目前正继续进行长期喂饲试验。

中国是一个资源大国，在天然色素的资源方面有着很大的潜力。90年代以来进行了大量的探索和研究。如据吉林农业大学李树殿[52]报道，在长白山区蕴藏有近20种天然色素资源，其中储量大的北五味子45kt，山葡萄35kt，蓝靛果18kt，龙葵50kt。中国科学院武汉植物研究所王敬勉等[53]对中国113种植物色素资源进行了调查和评价，认为有不少有开发价值。山东大学范宗忠等[54]对中国65种越桔属资源进行了调查，认为其中有18种有很大的开发价值。胡隆基等[55]调查了四川省食用天然色素的资源共35类96种，认为大多数均有开发价值。

已经取得积极结果的也不少。青岛大学尹佩玉等[32,56]用黑芝麻为原料提取得"黑芝麻色素"，属水溶性黑色色素，色价$E^{1\%}_{1cm}$（500nm）≥20，有良好的耐热，耐光、耐氧化（H_2O_2）和耐还原（Na_2SO_3）、耐糖和耐食盐性，热分解温度232.2℃。提取色素后的芝麻中含油量基本不变，对提油无明显影响。目前正进行结构分析，已测得LD_{50}>10g/kg（小鼠，经口），对小鼠骨髓嗜多染红细胞无致突变性。

周兆祥等[55]用浙江临安所产乌饭树叶提取得一种蓝黑色色素，含量高达18.7%。该色素易溶于水、耐光、耐热、对Fe^{3+}也较稳定。

魏孝义等[55]从西双版纳地区找到一种染饭花，可提取水溶性红色素，已完成毒理学评价，安全无毒，比一般花色苷稳定，酸性时呈桔红色，中性时呈红色，pH8时为紫红色，不被Fe^{3+}氧化。

傅师義等[55]从橘树果壳中提取得棕色素，提取率达6.5%，对金属、氧化剂、盐、紫外线均不敏感，但对还原剂（维生素C）敏感。中国长江流域山区、丘陵普遍栽培，资源十分丰富。

此外沙棘色素、仙人果色素等也有多家报道；从紫菜中提取的红、蓝、紫色素；笕斯色青，茶色素，柿皮黄色素，龙葵果色素，山楂红色素，红葡萄皮色素等国内均有研究报道。

不少天然色素是综合利用的结果，如从高粱酒废弃颖壳中提取高粱红，从制柿饼时削下的黄色柿子皮提取柿黄素，榨去茶子油后茶子饼中提取茶色素，制番茄酱后的残渣中提取番茄红素，生产玉米淀粉的废弃黄浆水中提取玉米黄色素，桑椹榨汁后的果渣中提取桑椹红色素，从红葡萄酒厂废渣中提取红葡萄色素，从提取墨红浸膏的残渣中提取墨红色素等等。

除由天然植物提取各种色素外，还有用蔬菜直接进行升华干燥并粉碎后制成的天然有色蔬菜粉，如菠菜叶粉、甜菜块粉、红辣椒粉、青椒菜粉等，这类产品既保持了天然蔬菜的鲜艳呈色，又保持了其中原有的各种营养成分。

另有不少有关用植物组织培养生产天然色素的方法；如用红甜菜的愈伤组织培养生产甜菜红，用苹果的愈伤细胞培养生产红色素，用藏红花细胞培养生产藏花素、藏花酸，用葡萄细胞悬浮液培养生产花色素苷，用紫草根组织培养提取紫草红色素等，至今大都未到正式生产阶段。但通过发酵或酶法已能生产出栀子蓝[57]、栀子红等色素。

5.4. 发色剂和发色助剂

硝酸盐和亚硝酸盐本身并无着色能力，但可产生一氧化一氮而使肌红蛋白和血红蛋白形成亚硝基肌红蛋白或亚硝基血红蛋白，使肉制品保持稳定的鲜艳红色。但由于腌肉中的亚硝酸盐能生成强致癌物亚硝胺，因而使硝酸盐和亚硝酸盐的使用引起争议。有的认为只要控制好它们的使用量（均已有ADI值），就不会达到中毒量的程度，相反的它同时有抑制微生物（尤其是肉毒梭状芽孢杆菌）和产生特殊的风味的作用，因而认为是无可取代也无需取代的。甚至认为在人的唾液和胃液中，也存在着亚硝基物质，许多天然植物（如菠菜）也存在亚硝基物质，所以只要不达到足够的量，对人体应该是安全的。但无论如何，亚硝胺是一种强致癌物是一种事实，癌细胞的诱发到扩散，有一个相当长的时间，因此没有必要去冒这种风险，尤其是6个月龄以内的婴儿对硝酸盐类特别敏感，故EEC-HACSG建议亚硝酸盐不得用于儿童，硝酸盐应予限用。

抗坏血酸和异抗坏血酸其及钠盐是良好的助发色剂，与发色剂配合使用可获得更好的发色效果，同时可降低亚硝酸盐的用量而提高其安全性。有报道麦芽酚可与肌红蛋白中的铁原子结合，从而防止肌红蛋白的降解、变色；故美国有用0.1%麦芽酚和0.04%葡萄糖酸亚铁代

替硝酸盐作为发色剂，在罐装肉中取得较好的效果。

其他可参见食品、药品及化妆品用着色剂。

6. 酸度调节剂和螯合剂

酸度调节剂亦称 pH 调节剂，用于控制食品加工过程或产品 pH 值的一类添加剂。既可作为加工助剂；也可作为加工食品中的最终成分。通常分为酸化剂、碱性剂和缓冲剂 3 类。

6.1. 酸 化 剂

酸化剂亦称酸味剂，是在食品中能产生过量氢离子(H^+)以控制 pH 值并产生酸味的一类添加剂。具有调味、防腐、缓冲、产气、螯合、胶凝、凝聚、发酵等作用。

(1) 调味　改善食品风味，使食品具有一定的酸味。如用于软饮料、果酱、果冻类。只有解离度较小的酸(主要是有机酸)才适用作食品的酸味剂，盐酸和硫酸之类解离度很高的无机酸因会引起食品质量的改变而不能应用。酸也能改变和加强其他风味物质所产生的味感。各种酸味剂由于化学结构不同，会产生不同的酸味、敏锐度和显味速度。如由柠檬酸、抗坏血酸和葡萄糖酸所产生的是一种令人愉快的、兼有清凉感的酸味，但味觉消失迅速；由苹果酸所产生的是一种略带苦味的酸味，这使它在某些软饮料和番茄制品中比柠檬酸更受欢迎，其酸味的产生和消失都比柠檬酸缓慢；富马酸有较强的涩味，其酸味也比柠檬酸强得多，并能维持更长的酸感，如用以代替柠檬酸，用量可降低 25%，但它在低温时的溶解度较小，故适用于热饮产品，如用于胶姆糖则可获得较持久的风味感。磷酸和酒石酸兼有较弱的涩味，这使它们在乳饮料、可乐类饮料和葡萄、菠萝之类制品中产生“天然酸味”的感觉；醋酸和丁酸有较强的刺激味，它们在泡菜、合成醋、干酪等中有强化食欲的功能。尽管高浓度的丁酸兼有食品酸败的风味(干酪风味)，但低浓度时确可产生诱人的奶油香味。琥珀酸兼有海扇和豆酱类的风味，因此常被用于一些复合调味品中。乳酸的酸味柔和，有后酸味，与醋酸合用于泡菜，可提供柔和的风味，并改进微生物的稳定性。酒石酸带有较强的水果风味，比柠檬酸强 10%。葡萄糖酸内脂只有在水中缓慢水解成葡萄糖酸后，才能产生酸味和起酸的作用，因此其酸化作用是渐进的，这有利于蛋白质的缓慢凝固。磷酸虽然是无机酸，但它的解离度比有机酸高得不多，而它所产生的酸味强度约为柠檬酸、苹果酸等的 2～2.5 倍，因而在一些软饮料和根啤中得到广泛的应用。

酸度的表示方法有两种，一种是滴定酸度，所表示的是全部氢离子，用酸的当量滴定酸度(分子量除以有效氢离子数)来衡量各种酸的强弱(见表 31)，这对于制定新产品的配方是必需的。作为口感酸度，则与其溶液的 pH 值有关、微生物的敏感性(或致死性)也与 pH 值直接有关。因此食品酸的另一表示方法是其一定浓度下的 pH 值(见图 7)，从图中可以看出，各种酸的浓度相同时，其 pH 值并不相同，这些数据对选择所需 pH 值是有用的。

表 31　各种食用酸的当量滴定酸度

名称	当量	乳酸	酒石酸	己二酸	苹果酸	柠檬酸	醋酸	富马酸	磷酸
乳酸	90.08	1.00	0.83	0.81	0.74	0.71	0.67	0.64	0.36
酒石酸	75.03	1.20	1.00	0.97	0.89	0.85	0.80	0.77	0.43
己二酸	73.07	1.23	1.03	1.00	0.92	0.88	0.82	0.79	0.45
苹果酸	67.05	1.34	1.12	1.09	1.00	0.96	0.90	0.87	0.49
柠檬酸	64.04	1.41	1.17	1.14	1.05	1.00	0.94	0.91	0.51
醋酸	60.05	1.50	1.25	1.22	1.12	1.07	1.00	0.97	0.54
富马酸	52.04	1.55	1.29	1.22	1.16	1.10	1.03	1.00	0.56
磷酸	32.67	2.76	2.30	2.23	2.05	1.96	1.84	1.78	1.00

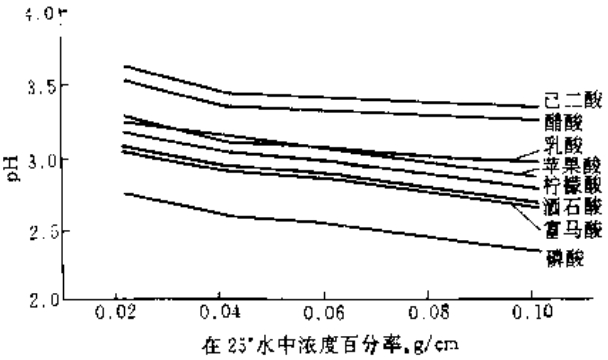


图 7　各种酸的浓度与 pH 值之间的关系

人对酸的感受只有在低于 pH 5 时才会有酸感，而当低于 2.6 时却又难以承受了。

(2) 化学膨松剂的主要成分　只有在酸提供氢离子的条件下，才能使碳酸氢钠产生 CO_2，从而达到面团膨松的目的(见 15.2.)。

(3) 降低 pH 值以抑制微生物的繁殖　如在桃子等中等酸度的果蔬罐头中，用酸来使其 pH 值降至 4.5 以下，从而缓和杀菌条件，并可防止肉毒梭状芽孢杆菌产毒细菌的生长，也可用作新鲜肉、禽、水产品的表面去污染剂。酸化也有利于苯甲酸等防腐剂的非解离度，从而提高抑菌效果。

(4) 是缓冲剂的主成分之一　以保证食品成品的 pH 值保持稳定，减少 pH 值的变化范围(见 6.3.)。

(5) 抗氧助剂、螯合作用和护色作用　抗坏血酸、柠檬酸、酒石酸等都是优良的抗氧化助剂，有的起着与促进氧化的金属离子相结合(或螯合)的作用，使金属离子失去催化的能力，从而防止油脂的酸败、变味和变色等。在食用酸中以柠檬酸的螯合作用最强，乳酸、苹果酸、酒石酸次之，其他酸类均较弱。在植物油脱臭之后加入一定量

的柠檬酸，对抑制油脂氧化所引起的过氧化值是十分有效的。表32列举了在含有3mg/kg催氧化金属的油脂中加100mg/kg柠檬酸后对抑制过氧化值的情况。从表中可以看出，除对铜之外，都有良好的防止氧化能力。

表32 用柠檬酸螯合油脂中金属离子的抗氧效果[58]

金属(氯化物3mg/kg)	过氧化值(100℃,8h),mmol/kg	
	对照	加柠檬酸100mg/kg
对照	46.6	10.7
Cu^{2+}	294.0	291.0
Co^{2+}	239.0	9.1
Mn^{2+}	85.4	13.1
Fe^{3+}	293.0	125.0
Cr^{3+}	153.0	17.8

有的酸可与抗氧化剂被氧化后结构上所取得的自由基作用，从而使抗氧化剂获得再生，尤其是对酚型的抗氧化剂。

酸对解脂酶有钝化作用，故当酸与抗氧化剂合用时，两者的用量可低于任何一种单用时的用量。此外，也可因自身与氧直接作用而避免食品的氧化，从而起到防止酶性褐变和酚类氧化等护色作用，如抗坏血酸可通过柠檬酸的强还原作用，给抗坏血酸提供一个稳定的环境。

(6) 用作助剂 盐酸、硫酸等无机酸类则是碳水化合物、蛋白质等的水解、油脂精炼、桔子去瓤衣等的助剂。

(7) 胶凝和凝聚作用 高酯果胶的胶凝能力只有在pH 2.5～3.5时才能显示出来，因为只有在低pH时果胶分子才更亲水，并获得稠密度均匀一致的产品。

此外，在糖果生产中可使蔗糖发生有限的转化（水解）成果糖和葡萄糖，从而防止因蔗糖结晶析出而发砂。不少中、长碳链的脂肪酸（如辛酸、癸酸等）既可用作消泡，也是制造其他食品添加剂（如乳化剂等）的原料。

酸味剂的世界消费量1992年共约590kt，其中柠檬酸约390kt，占总量的2/3，磷酸约100kt，乳酸28kt，醋酸和酒石酸各25kt，苹果酸22kt，富马酸约3kt。美国1992年柠檬酸的消费量约182kt，1993年为190kt，预计1997年将达210kt，其中饮料约占45%，食品和乳品占22.5%。中国的酸味剂目前仍以柠檬酸为主，生产能力约60kt，其他各种酸尚处于起步阶段，产量不大。

6.2. 碱性剂

碱性剂的主要作用是调节pH值和参与缓冲作用。这方面主要是利用一些碱性盐类，如碳酸钠、柠檬酸钠、磷酸三钠等。在干酪生产中，通过pH值的提高使蛋白质分散，从而改善酪蛋白的乳化和与水的结合能力。在酸性奶油中，需用碱性剂来中和由乳酸菌所产生的过量酸，使滴定酸度由0.75%左右降至0.25%左右，从而提高对奶油的搅打能力。

在焙烤制品中，碳酸盐和碳酸氢盐等碱性剂则是产生二氧化碳的主要来源。

在巧克力和可可制品生产中，碱性剂（碳酸钠、磷酸钾等）是促进美拉德反应和类黄酮聚合的有效成分，从而可获得深色制品，同时可使巧克力制品降低酸苦味，获得圆润的风味。在焦糖色的生产中氨和铵盐是有效的催化剂。在橄榄生产中，用0.25%～2.0%的氢氧化钠液处理，既可加深色泽，又能脱去大部分的苦味物质。

利用强碱的腐蚀作用和对果皮与果肉之类细胞组织的增溶作用（中间层的果胶特别易溶），以达到果蔬去皮的作用。同时也是提取海藻酸盐、卡拉胶和果胶等天然胶的有效提取剂。

此外，在酿造用水的硬化、酒的脱酸、油脂的碱炼、饴糖生产中的中和、腌渍制品的硬化等方面都有不可缺少的作用。

6.3. 缓冲剂

缓冲剂是为使食品在制造过程中或食品的最终产品能保持较稳定的pH值的添加剂。并使之不致因加入少量的酸或碱而导致其氢离子浓度发生显著变化。缓冲剂能使溶液的pH值变化范围从±5.0降至±0.20。缓冲剂一般由弱酸和相应的弱碱性盐按一定比例配伍，即可获得各种不同pH值的缓冲液（见表33）。就各种食用酸而言，它们的有效缓冲范围见表34。

表33 主要有机酸及其盐类的缓冲作用

I	0.3%柠檬酸液,mL	10	10	10	10	10	10	0
	0.3%柠檬酸钠液,mL	0	02	4	6	8	10	10
	pH值	2.80	3.22	3.62	3.98	4.28	4.45	7.80
	味觉阈值%	0.0055	0.0055	0.0075	0.0075	0.0120	0.0120	0.0040
II	0.3%琥珀酸液,mL	10	10	10	10	10	10	0
	0.3%琥珀酸一钠液mL	0	2	4	6	8	10	10
	pH值	2.90	3.40	3.62	3.77	3.90	4.00	4.80
	味觉阈值%	0.0005	0.0005	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.001
III	0.3%琥珀酸液,mL	10	10	10	10	10	10	0
	0.3%琥珀酸二钠液mL	0	2	4	6	8	10	10

续表

Ⅲ	pH 值	2.90	3.50	3.80	4.00	4.10	4.30	6.70
	味觉阈值%	0.0005	0.0005	0.0007	0.0008	0.0015	0.0015	0.003
Ⅳ	0.3%醋酸液,mL	10	10	10	10	10	10	0
	0.3%醋酸钠液,mL	0	2	4	6	8	10	10
	pH 值	3.05	3.52	3.80	4.00	4.10	4.20	7.05
	味觉阈值%	0.0005	0.0005	0.0008	0.0008	0.0008	0.001	0.001
Ⅴ	0.3%乳酸液,mL	10	10	10	10	10	10	0
	0.3%乳酸钠液,mL	0	2	4	6	8	10	10
	pH 值	2.50	3.80	3.10	3.30	3.45	3.55	6.00
	味觉阈值%	0.015	0.0015	0.0015	0.0015	0.002	0.002	0.002
Ⅵ	0.3%*dl*-苹果酸液mL	10	10	10	10	10	10	0
	0.3%*dl*-苹果酸钠液mL	0	2	4	6	8	10	10
	pH 值	2.65	2.65	3.21	3.47	3.65	3.80	9.70
	味觉阈值%	0.0005	0.0005	0.0005	0.0007	0.0008	0.0008	0.001

表 34　食用酸的有效缓冲范围

食　用　酸	缓冲范围,pH 值
苹果酸	2.5～5.5
乳酸	2.5～4.5
富马酸	2.5～5.0
磷酸	2.5～3.5
酒石酸	3.0～4.5
柠檬酸	2.5～6.5

6.4.　螯 合 剂

螯合剂是能与多价金属离子和碱土金属离子络合后形成可溶性金属络合物的一类添加剂，从而改变离子的性质和它们对食品品质的影响，最早用于水的软化。在食品加工中主要用于络合有害的金属离子以提高食品质量和稳定性。凡由金属离子催化的各种不良反应，螯合剂都有一定效果，如抑制油脂和维生素等的氧化，防止饮料褪色、涌沫，防止葡萄酒的混浊，稳定乳制品的风味，使肉类制品中钙-活化凝结酶的失活等。

很多天然食品中本身络合有各种金属离子，如叶绿素中的镁，各种酶中的铜、铁、锌、镁、铬，肌红蛋白和红血蛋白中的铁等，当它们由于水解或降解反应而释出这些金属离子后，就会导致脱色、氧化、酸败、混浊和改变风味等反应，如在这类食品中加入螯合剂以稳定其中的金属离子，就可使它们的性质得到稳定。

在食品中用得最多的螯合剂是各种食用有机酸（多元羧酸，包括草酸、苹果酸、酒石酸、植酸、琥珀酸），而以柠檬酸及其衍生物的螯合作用为最强，用得也较多。此外常用的有各种磷酸盐（尤其是各种聚磷酸盐、偏磷酸盐和焦磷酸盐）和乙二胺四乙酸盐（EDTA 二钠、EDTA 二钠钙）。

三聚磷酸盐、六偏磷酸盐等长链聚合磷酸盐，对钙、镁等轻金属阳离子有很强的螯合作用，并随着介质 pH 值的增加而加强。而焦磷酸盐等短键缩合磷酸盐则对铜、铁等重金属离子有很好的螯合作用，但随 pH 值的增大而减弱，这种现象应予注意。

EDTA 及其盐类是一种在水相中能强烈螯合金属离子的优秀螯合剂，从它的立体结构看（图 8），它有六个供体原子，因此可满足六个配位数的金属离子，当 EDTA 中氮原子上的电子对和四个羧基的自由电子对与金属离子配位后，就可以获得极为稳定的络合物。作为螯合剂，除空间位置和中子分布两个因素外，介质的 pH 值也会影响金属螯合物的形成。因为非离子化的羧酸基团不是一个有效的供电子基团，但当 pH 值提高而使羧基解离后所形成的羧酸离子，就能有效地提供电子，从而提高了螯合效率。因此螯合作用常在偏酸性的条件下得到增强。但 EDTA 不溶于油脂，因此无法作为油脂的抗氧增效剂，但它们在色拉调料、蛋黄酱、人造奶油等乳化体系中却是很有效的抗氧化和护色助剂，同时也是防止蟹肉等水产品罐头中形成“鸟粪石”（磷酸铵镁）玻璃状结晶的有效的镁离子络合剂（聚磷酸盐也有效）。

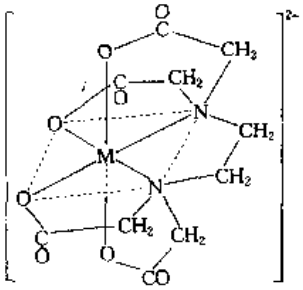


图 8　EDTA 和金属离子的螯合结构

柠檬酸和柠檬酸酯的丙二醇溶液可溶于油脂，因此可用以作为油脂的抗氧化增效剂。

但螯合剂（尤其是具有强螯合能力的 EDTA 及其盐类）具有对钙及其他营养性矿物质的螯合作用，而使之失去营养价值，故不宜过量使用，同时宜采用 EDTA 二钠钙、柠檬酸钙之类代替全钠盐或酸，以降低其影响。

7. 防腐剂、消毒剂和保鲜剂

7.1. 防腐剂

防腐剂的定义往往有不同的解释，因而其范围也有所不同。如美国联邦法规中与抗氧化剂合并后统称为“化学防腐剂”(21CFR§182.3，1994)。但大部分是指“能抑制微生物活性、防止食品腐败变质以延长其保存期的一类添加剂”。

防腐剂的世界市场1992年为2亿美元，年增长率4.1%，预测至1997年达2.4亿美元，2002年达3亿美元。美国1991年共消费38kt，价格1.85亿美元，人均使用量达200g/a。中国年产量约多于10kt，人均使用量小于10g/a。美国的用途分配如下：饮料30%，乳品25%，方便食品20%，其他25%。

防腐剂一般分成四类。

7.1.1. 酸型防腐剂

常用的有苯甲酸、山梨酸和丙酸（及其盐类）。其抑菌效果主要取决于它们未解离的酸分子，其效力随pH而定，酸性愈大效果愈好，而在碱性中则几乎无效（见表35）。

表35 介质pH值与未解离酸的百分比

pH值	山梨酸	苯甲酸	丙酸
3	98	94	99
4	86	60	88
5	37	1.3	42
6	6	1.5	6.7
7	0.6	0.15	0.7

它们的适用条件如下：

苯甲酸<pH 4.5～5；

山梨酸<pH 5～6；

丙酸<pH 5～6；

对羟基苯甲酸酯类pH 4～8。

在同样的pH值下，各种酸型防腐剂的未解离度也不同，如pH 5时，苯甲酸仅为山梨酸的1/3，其抑菌效力亦仅为山梨酸的1/3。这也是苯甲酸正逐步被山梨酸所取代的原因之一。

（1）苯甲酸及其钠盐 因有叠加中毒现象的报道，在使用上有争议，虽仍被各国允许使用，但应用范围愈来愈窄。如在日本的进口食品中受到限制，甚至部分禁止使用，日本已停止生产。但价格低廉，仍为中国的主要防腐剂。1994年总产量12kt，出口约2kt，美国1991年共消费9kt，预计2000年达11.4kt，年增长约3%，每年进口约1.4kt，主要用于碳酸饮料和果汁。各种主要防腐剂的毒性情况见表36。

表36 各种防腐剂的毒性比较

名 称	ADI值 mg/kg	LD_{50}(大鼠，经口)，g/kg	中国规定最大使用量，g/kg	价格 人民币万元/t
苯甲酸	0～5	2.7～4.44	0.2～1	
苯甲酸钠	0～5	2.7	0.2～1	0.7
山梨酸	0～25	10.5	0.2～2	5.2
山梨酸钾	0～25	4.2～6.17	0.2～2	8
脱氢醋酸		1.00	0.3	6
脱氢醋酸钠		0.57	0.61(日本)	
对羟基苯甲酸甲酯	0～10		1(FAO)	
对羟基苯甲酸乙酯	0～10	8(小鼠)	0.1～0.25	4.5
对羟基苯甲酸丙酯	0～10	3.7(小鼠)	0.012～0.2	10
对羟基苯甲酸异丙酯	0～10	7.17(小鼠)		
对羟基苯甲酸丁酯	0～10	16(小鼠，皮下)	0.25(日本)	
对羟基苯甲酸异丁酯	0～10	8.39	0.25(日本)	
对羟基苯甲酸庚酯	0～10			
丙酸	不限制	5.6	3(FAO)	
丙酸钙	0～10	5.16	2.5	1.5
丙酸钠	0～10	5.1(小鼠)	2.5	

（2）山梨酸及其盐类 山梨酸是一种不饱和脂肪酸，可参与体内正常代谢，并被同化而产生CO_2和水，可被视作为食品的成分之一，对人体无害。抗菌力强，毒性小，已越来越受到欢迎。它能抑制细菌、霉菌和酵母菌的生长，防腐效果好，对食品风味亦无不良影响。是目前国际上公认的最好防腐剂，已为所有国家和地区允许使用。1990年世界产量约20kt，其中日本约占2/3。美国1992年消费7.2kt，估计至2000年约需11.4kt。中国1992年消费约100t，生产能力约500t/a左右。山梨酸最大的缺点是溶解度小，故常用其钾盐，但价格较贵。

（3）丙酸及其盐类 主要用于面包、糕点类食品，其解离常数较低，对pH值较高的面包制品仍有较好的抑霉作用。对能引起面包粘丝状物质的好氧性芽孢杆菌有抑制作用，但对酵母无效，故不致影响面包的正常发酵，且价廉，丙酸钙的产气时间为2.5h，钠盐为3h14min，故用钙盐可缩短面包的生产周期。但在西点中因钙盐可与所用膨松剂碳酸氢钠作用而生成不溶性盐类而影响口感，故仍只能用钠盐。国际上年产量约50kt。美国1993年耗用量约14kt，至2000年约需16kt。中国丙酸目前尚全部需要进口约1300t/a，其盐类生产约600t。

（4）脱氢醋酸及其钠盐 能迅速而完全地被人体组织所吸收，进入人体后即分散于血浆和许多器官中，有抑

制体内多种氧化酶的作用，此外，日本在 1973 年出现肾结石等问题，安全性受到怀疑，故已逐步被山梨酸所取代（有效用量比山梨酸大 1 倍，而毒性比山梨酸大 10 倍）。欧共体已禁止使用，在日本也被限制使用，日本 1987 年用量仅 24t，有逐步被取代的趋势。中国生产能力约 200t/a，主要用于饲料。但也有报告用于袋装酱菜十分有效，用 0.02%浓度约 60 天无霉变，效果优于山梨酸钾（10 天）和苯甲酸钠（10 天），对照仅 5 天。

7.1.2. 酯型防腐剂

酯型防腐剂是指对羟苯甲酸酯类（甲、乙、丙、异丙、丁、异丁、庚酯）。其特点是在 pH 4～8 范围内均有较好效果，不像酸型防腐剂其效果随 pH 变化而变化，故可用于代替酸型防腐剂，且毒性低于苯甲酸（但高于山梨酸）。其作用是抑制微生物细胞的呼吸酶系与电子传递酶系的活性，破坏微生物的细胞膜结构。对霉菌、酵母有较强作用，但对细菌（特别是革氏阴性杆菌和乳酸菌）的作用较弱。最大的缺点是有特殊味觉，在水中溶解度差，其溶解度随酯基碳链长度的增加而下降（如甲酯为 0.25g/100g，庚酯仅 1.5mg/100g），而毒性则相反。但乙酯和丙酯复配使用可提高溶解度，并有增效作用。在胃肠中能迅速完全吸收，并水解成对羟基苯甲酸而从尿中排出，不在体内蓄积。中国目前仅限用乙酯和丙酯，乙酯产量约 100t/a，丙酯约 50t/a，但主要用于药品。

7.1.3. 无机防腐剂

无机防腐剂主要有亚硫酸盐、焦亚硫酸盐和二氧化硫。由于使用亚硫酸盐后残存的二氧化硫能引起严重的过敏反应，尤其是哮喘患者，故 FDA 于 1986 年禁止在新鲜水果、蔬菜中作为防腐剂使用。过去国外的饭店，所制色拉常用亚硫酸盐作为防腐剂，已于 1983 年禁用。

7.1.4. 生物防腐剂

生物防腐剂主要是指乳酸链球菌素。最早 Mattick 等于 1947 年制得。1951 年成功地用于干酪由肉毒梭状芽孢杆菌所引起的膨胀腐败。FAO/WHO 于 1961 年确认为食品防腐剂。对肉毒杆菌等厌氧芽孢菌有很强的抑菌作用，但对霉菌和酵母的影响很弱，且需在酸性条件下方能保证其稳定性，pH 5 时活性为 pH 7 时的 40%，故一般仅应用于干酪。它在消化道中可为水解蛋白酶降解，故安全性高。中国已于 1991 年研制成功，并已投产，按规定可用于罐装食品、植物蛋白食品和乳肉制品。

另有海松素是链霉菌产生的一种抗菌素，有抑制酵母和霉菌作用，可用于干酪表面，最大使用浓度 200～300μg/mL。

7.1.5. 乙　醇

乙醇用作消毒杀菌已有很长历史，并已用于食品加工环境、设备和操作者手指的消毒剂，自 1985 年以来，日本在低浓度乙醇防腐技术及其复配技术的研究，使乙醇制剂发展很快，其用量已占防腐剂市场的 60%左右，1986 年用于防腐的乙醇达 57kt，而相应的山梨酸及其钾盐为 1700t（生产量 11600t），苯甲酸及其钠盐为 260t，脱氢醋酸 5t（生产能力 24t），对羟基苯甲酸酯类仅 10t。

乙酸对霉菌、大肠菌等细菌的抑菌作用较强，而对酵母则很弱。乙醇量一般需达 50%～70%的浓度才具有最强的杀菌作用，即使延长时间，也相差不多。要利用乙醇保存食品，需不致感觉出有乙醇存在，则其浓度不得超过 4%。为此有人用 6%的乙醇，配合乳酸、磷酸后，彼此之间有良好的相乘作用，它对鱼、糕点表面的大肠杆菌的抑菌作用，与 70%乙醇或 3%过氧化氢相当，远胜于 1%的次氯酸钠，或 0.3%过氧化氢，或 60%的乙醇。

低浓度的乙醇和适当降低 pH 值，能大大增强对微生物的抑制作用。图 9 是一条比较典型的曲线，它说明，当 20%的乙醇与 1%的结晶柠檬酸约以 3∶1 的比例配合使用时，具有最强的抑菌作用[9]。

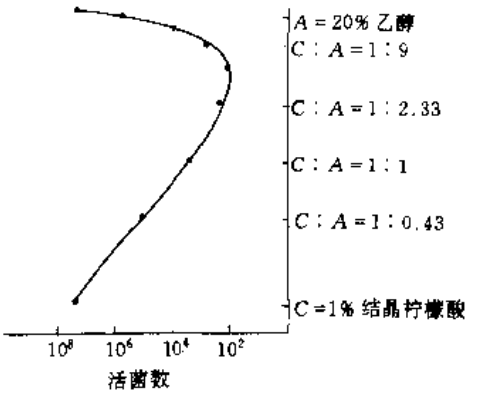


图 9　不同浓度的乙醇与柠檬酸配比对大肠杆菌的杀菌能力

但随着柠檬酸的加入，pH 值亦相应下降，如加 2%柠檬酸或 2% *dl*-苹果酸后 pH 值为 2.8，加 2%磷酸 pH 值为 2.3，这样的酸度对食品的品质和风味显然是不利的。因此有人提出，在乙醇中加 2%柠檬酸、1.5%醋酸钠和 0.2%癸酸单甘油酯，所得 pH 值为 4.6，而其杀菌效果与 pH2.8 的柠檬酸乙醇液相同[59]。

在乙醇的复配制剂中加入脂肪酸甘油酯、甘氨酸、醋酸钠、柠檬酸钠、蔗糖酯等起协同作用，可降低乙醇用量而避免对食品风味的影响。为防止水分随乙醇而挥发，可在复配制剂中加入单甘酯、乳酸钠等保水剂，以克服食品的干燥，如用 80%乙醇、1%～3%乳酸钠、0.5%～1.5%单甘酯、0.05%蔗糖酯及 18%的水复合而成的固体酒精，在 15℃下用于蛋糕可保存 10 天，用于奶油和草莓均为 8 天，亦可用于液状食品、裱花奶油、色拉、鱼糕、蛋糕、草莓、生面条等方面。

7.1.6. 其他防腐剂及其进展

（1）双乙酸钠　是一种防腐剂，又是一种螯合剂。

在谷类和豆制品中有防止霉菌繁殖的作用。主要利用其溶于水中时释出42.25%的乙酸的作用。

(2) 甘氨酸 对霉菌和酵母无效，对细菌的抑制浓度约1%，对大肠杆菌和枯草杆菌有效。对肉毒杆菌的毒素产生有明显抑制作用。一般与乙醇、山梨酸等合用，有相乘效果。在日本已有效地用于鱼糜制品。

(3) 磷酸盐类 微生物细胞的生长需要二价金属，特别是镁和钙。磷酸盐等能与金属离子络合的螯合剂，可阻断微生物的生长，降低细胞分裂时细胞壁的稳定性，并有降低细胞抗热的作用。0.2%～0.4%的酸性焦磷酸钠与0.13%～0.16%的山梨酸钾合用，有很强的抑制鼠伤寒杆菌生长的能力。六偏磷酸钠能抑制格兰氏阳性菌，但对阴性菌无效。对羟苯甲酸酯对格兰氏阴性菌的作用很弱，但当与六偏磷酸钠合用，就对大肠杆菌等有很强的抑制作用。如加热，则效果更好。六偏磷酸钠与甘油单癸酸酯和溶菌酶联合作用，对大肠杆菌、亲水性产气菌和枯草杆菌均有很强的协同效应。

次亚磷酸及其盐类能有效地抑制梭状芽孢杆菌和大肠杆菌在腌牛肉、禽制品、干酪等中的繁殖。

(4) 低碳链脂肪酸甘油酯 对酱油的产膜酵母有明显的抑制作用，对革氏阳性菌、霉菌和其他酵母菌均有效。但对革氏阴性菌作用较弱。在各种脂肪酸甘油酯中，以C_{12}的月桂酸甘油酯作用最强。但单用效果远不如与甘氨酸、山梨酸、柠檬酸钠、聚磷酸盐等配合使用。

除上述外，不少有机酸也有防腐作用。如醋酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、富马酸等。它们之所以具有抗微生物的能力，主要是在于它们能降低介质的pH值。故常与其他防腐剂合并使用。

二氧化碳对霉菌和革兰氏阴性菌有效，对乳酸菌和厌氧菌作用不大，可被用于肉类等的气压包装。

蔗糖脂肪酸酯能抑制曲霉菌、青霉菌、叶芽枝菌、格链孢霉等的生长，1%浓度即可。

日本开发的聚赖氨酸，有较广的抑菌作用，对革兰氏阴性和阳性菌、真菌都有效，对耐热性较强的芽孢杆菌和厌氧梭菌也有效。且不受pH影响，易溶于水，热稳定性好，已有酒精制剂、醋酸制剂、甘油制剂和甘氨酸制剂上市。

此外，有抑菌作用的尚有鱼精蛋白、山嵛素提取物、蛋白溶菌酶、扁柏提取物等。

7.2. 消毒剂

消毒剂主要有各种含氯化合物、过氧化物等强氧化剂，用于饮水、容器、设备以及鲜蛋等的消毒，目的是在短时间内达到杀菌的作用。由于它们的稳定性差，毒性高，不能直接用于食品，如用于食品应在最终产品之前除去。

(1) 含氯化合物 包括漂白粉、漂粉精、次氯酸钠和次氯酸钙。具有广谱杀菌作用，价格低廉。它们都可放出原子态氧来达到杀菌目的。一般用10%漂白粉液或5%漂粉精。如用氯水，宜维持碱性，使形成次氯酸盐，以防氯气的损失。用次氯酸钠液浸取水果，可用有效氯50～70mg/kg；用于包装材料的消毒，可用1600mg/kg有效氯。

(2) 过氧化物 包括过氧化氢、过氧化钙、过氧乙酸、过氧丙酸、过碳酸钠、过丙酸等，均属强氧化剂，都有很强的杀菌作用。过氧化氢特别适用于乳品保鲜，也用于无菌包装材料的灭菌，处理后仅存水和氧，无污染物残留。

(3) 醛类 可用1%～2%甲醛液喷洒墙、地，耗量250～300mL/m²。也可用作熏蒸剂。除甲醛外，已有用乙二醛、戊二醛和聚甲醛用于CIP系统。也可加热聚甲醛，使之解聚而产生气态甲醛进行熏蒸消毒。

(4) 二氧化硫 为还原型杀菌剂，可有效抑制各种真菌，可按燃烧硫黄40～50g/m²以产生二氧化硫进行场所的消毒。

7.3. 保鲜剂

保鲜剂是指能防止水果、蔬菜、粮谷、蛋类等具有生理活性的食品原料腐烂变质、保持其营养成分和新鲜度的一类食品添加剂。保鲜剂的作用不局限于延长保存期，尚包括果蔬植株的正常活性和延缓老熟。

中国每年约有500kt南菜北运，平均损耗20%～30%；其中包括自然干耗、机械损伤、老化、腐烂、冻害等等，严重时可达50%～70%。中国每年生产水果约18000kt，损耗约3000kt，而全年的加工量亦仅3000kt。粮食霉变损失7%～12%，据估计，仅上海市农户每年贮粮损失约80kt。水果等由于销售渠道不畅，腐烂于产区的情况也时有发生。

7.3.1. 果蔬保鲜剂

果蔬腐烂的主要原因是青霉、绿霉、灰霉、蒂霉、炭疽、链格孢属和念珠菌属等真菌所造成的采后病害。如在苹果和梨的表面共发现150种真菌孢子，在一个苹果的表面上有真菌孢子2297个。

果蔬的保鲜或防腐，包括环境消毒(仓库、容器等)、冷藏、气调等手段，也可在采摘前后用适当的杀菌剂处理。主要有OPP(邻苯基苯酚)、OPP-Na(邻苯基苯酚钠)、TBZ(噻唑苯并苯酚)、仲丁胺等，所用方式有浸果、涂蜡、熏蒸、或包装材料浸药。所用药物分内吸式杀菌剂(如TBZ)和非内吸式(如仲丁胺)。非内吸收性的均属碱性，而果实伤口均显酸性，这就造成了伤口对药物的特殊吸收力，即药剂在伤口处自动形成一个高浓度，从而有效地保护了伤口。而TBZ等则不论是采前或采后施药，均可透过果子表皮角质层，故不仅能杀灭表面的真菌，且能防治在处理后形成的新伤口再度被感染。

TBZ的使用已为许多国家所允许。如用500mg/kg TBZ水悬浮液处理苹果，除能防止真菌性腐烂外，尚可防止虎皮病。用0.1%水悬浮液处理柑橘，能防止青霉、绿霉和蒂腐病。用以处理荔枝、香蕉、桃、梨等，均有良好保鲜作用。

表 37　水果蔬菜采摘后常用保鲜剂

名　称	对　象	用　法	ADI 值 mg/kg	残留限量 mg/kg
联苯	柑橘	包装箱 2kg/100m² 包果纸 45g/100m²	0.05	110
邻苯基苯酚钠 (OPP-Na)	苹果，梨，柑橘，桃，樱桃，甜瓜，菠萝，番茄	浸渍，喷洒或涂蜡 500～5000mg/kg	0.2	柑橘，苹果，菠萝 10，桃、杏 20，甜瓜 25
仲丁胺	柑橘，荔枝，苹果	熏蒸，洗果	0.1	柑橘 5，荔枝 9，苹果 1
噻唑苯并咪唑 (TBZ)	柑橘，草莓，苹果，葡萄，桃，番茄	浸渍，喷洒，熏蒸	0.05	苹果，梨 10，柑橘 2，香蕉(果肉)0.4
吗啉脂肪酸盐	柑橘，苹果	涂蜡(1500 只柑橘/L)		GMP
邻苯基苯酚 (OPP)	柑橘，苹果，梨，菠萝等	混入蜡内 0.8%，涂蜡	0.2	樱桃 5，柑橘类黄瓜、胡椒、菠萝、番茄 10，甘薯 15，胡萝卜、桃李 20，苹果、梨 25，甜瓜 125(可食用部分 10 以下)
甲基托布津	苹果，梨，香蕉，柑橘，芒果，木瓜，马铃薯	浸渍，喷洒，涂蜡		柑橘 10，核果类 15

用乙氧基喹浸果或包药纸，虎皮病发病率可由 53% 降至 2%。

仲丁胺是一种抑菌杀菌剂，沸点 63℃，无内吸作用，挥发性强，残留量少。低浓度可抑制真菌孢子萌发或使其成为畸形，高浓度可杀死真菌孢子。可熏蒸、洗果，与其他杀菌剂、蜡等有很好的配合性能。它在人体内吸收代谢快，无积累。柑橘、苹果、梨、葡萄、蔬菜均可使用，1975 年 FAO/WHO 推荐为果蔬熏蒸保鲜剂。常用的各种采后杀菌剂见表 37。

除上述保鲜剂之外，近年来发展起来的一些保鲜剂，见表 38。

表 38　新开发的部分保鲜剂及其效果

名　称	对　象	效　果
植酸	对虾	防黑变
	鲜蘑菇	可保鲜，护色 5～7d
桂醛	水果	
过氧化氢＋硫氰酸钠	生牛乳	
乙氧基喹	苹果，梨	浸果或包药纸，虎皮病发病率由 53%降至 2%
葡萄糖酸-δ-内酯	鱼虾	
魔芋甘露寡糖	水果	0.05%水溶液浸草莓 10s 后自然风干，可由 2～3d 延至三周不发霉，腐烂
异抗坏血酸钠	水果，蔬菜	0.01%水溶液浸渍 15s，可储存 20d，对照组冰箱<10d
		0.1%浸渍甜椒后，置塑料袋中，25℃下保鲜 20d，色鲜质脆；对照组冰箱一周变质
壳聚糖	水果	1%醋酸水溶液浸渍香蕉，可在表面形成薄膜，阻止微生物侵入及抑制呼吸作用
		喷洒于苹果、梨、桃等表面，可形成透气性膜，可保鲜 9 个月
过氧化钙	柑橘，苹果，青的香蕉	青香蕉 62d，青色，质硬，对照者 4～5d 即黄软
	咸菜	加 5～15mg/kg，可保持绿色不变

7.3.2.　保鲜剂的进展

美国研制成一种新型高效多功能果蔬保鲜剂，称“雪鲜 (snow fresh)”，由焦磷酸钠、柠檬酸、抗坏血酸和氯化钙组成的一种白色粉末，可延缓新鲜果蔬氧化作用和酶促褐变，对去皮、去核后的半成品有较好的保鲜效果，至少可维持 5 天不变，效果优于通常的亚硫酸盐。使用时将物料在 1%～3%水溶液中浸渍 0.5～3min 即可。该液应当天配制，当天使用。

英国森柏生物工程公司推出的“森柏保鲜剂”(Semper fresh)，无色、无味、无毒、无副作用，由植物油、蔗糖酯、纤维素等配成。已在美、英、日、新西兰等国普遍应用于苹果、梨、香蕉、柠檬、芒果、葡萄、菠萝、荔枝、柑橘、桃、刀豆、番茄、辣椒等新鲜果蔬，并已获 FAO/WHO 批准使用。其主要作用是抑制空气中 80%的氧气进入果实，但却可以让二氧化碳自由逸出，从而抑制氧化，使果实在休眠状态下延缓老化或成熟过程。一般于 0.8%～1.0%的水溶液中浸泡 30s，取出晾干即可，保质期 5 天。每 kg 保鲜剂约可处理苹果 28～35t。

有人用磷蛋白类高分子蛋白质经处理后制成一种白色至淡黄色颗粒，平均分子量 75000，含氮量 14%～

15%，含磷0.8%，LD_{50}（小鼠，经口）>10g/kg。经碱或盐处理后可配成乳白色胶粘水溶液，用以浸渍水果，使其表面形成一数十微米厚的涂膜，能显著抑制果蔬的呼吸作用，用于国光苹果保鲜，贮存6个月后好果率达98%，也可用于柑橘、香蕉等水果。

有人用淀粉、良姜、百部、虎杖、黄连素、魔芋、卵磷脂等抽提液，配成半透明果蔬保鲜膜，用于苹果可保鲜8个月基本无损耗，对番茄、茄子、黄瓜等在10～15℃下可保鲜二个月。

有人用抗坏血酸-2-磷酸盐（或抗坏血酸-6-脂肪酸）、桂醛、β-环糊精和磷酸钠等配成的保鲜剂，用于去皮或切开后的苹果、果铃薯等果蔬上，可在48h内不发生酶性褐变。

有人用蒜泥加10倍70～90℃热水，冷却后浸渍柑橘10～15s，风干装通风箱后在地下室贮藏可保鲜100天以上，好果率达95%。

日本三共食品公司推出以曲酸为主的虾、蟹保鲜剂，对酪氨酸酶有抑制作用，从而控制虾、蟹产生黑色素，以防黑变。这种曲酸制剂正逐步取代过去所用的亚硫酸制剂（虾、蟹中亚硫酸盐残留量日本标准为100mg/kg）。

日本奥野制药工业推出含特殊乳化剂的维生素E制剂，现已广泛用于整条鱼干和切开鱼干等干鱼制品。具有色泽外观良好，附着力强等特点。

日本三共公司将茶叶提取物配以环糊精，不但能抗氧，并能除臭。已在日本广泛用于需除臭的糖制小鱼、小虾和青花鱼等加工食品。

日本化药公司近年推出的“尼勃”果蔬保鲜剂，由钛等金属混合物与沸石、活性碳等载体混合后烧制而成，能吸附乙烯并使之氧化分解，并有促进乙醇等有害气体的分解和抑菌作用，而保鲜剂的本身成分保持不变，仅起化学催化作用。现在日本已用于各种水果和蔬菜，对虾的保鲜同样有效。

富马酸二甲酯具有广谱、高效的抗菌特性，对霉菌和致癌物黄曲霉毒素的产生有特殊抑制作用。除具有接触杀菌作用外，有升华熏蒸性，可作为非直接加入的保鲜剂。它毒性低，进入人体经新陈代谢后成富马酸而排出体外。已有效地应用于月饼等糕点食品[60,61]。

二氧化氯具有消毒、杀菌、除臭、漂白、防腐等作用，但很不稳定。为此用适当的载体硅酸钙或沸石将二氧化氯气体收载使之稳定，然后在一定条件下使之释放以发挥作用。二氧化氯在欧美原用作水的杀菌，被认为是最安全的消毒剂，是目前唯一不产生致癌物三卤化甲烷的消毒方法，已获WHO和美国的批准。稳定态二氧化氯只有在适当条件下才能释放，用于果蔬保鲜时，即利用果蔬呼吸时放出的水、CO_2和乙烯等代谢产物使之活化。美国里奥·林达化学公司研制成功的“稳定态二氧化氯”保鲜剂，由碱性二氧化氯前体物质（7%～9%）、二氧化氯前体物质（18%～20%）、潮解性物质（<18%）、稳定剂（<9%）、纯化性物质（硅酸钙或沸石）45%组成。美国1985年起已用于出口柠檬的保鲜，使用于果蔬中无丝毫残留。现美国已广泛用于各种果蔬。如在20kg的果蔬瓦楞纸箱中，放一小袋5g的稳定态二氧化氯保鲜剂，即可保鲜一个月左右，并可吸附呼吸时所产生的臭气。番茄、黄瓜、韭菜等均可应用。

王芝等[62]研制的HLJ型生牛奶保鲜剂，曾在黑龙江、内蒙古50余家乳品厂试用于30kt以上的牛乳（用量约50mg/kg），效果良好。如在25～30℃气温下保鲜11h，30℃保鲜7～8h，3～5℃下可保鲜5～6天。经急性、蓄积毒性、致突变试验，均正常。

上海向阳化工厂研制的青鲜素（顺丁烯二酸酰肼，$C_4H_4O_2N_2$）是一种植物生长素调节素，在洋葱、马铃薯、大蒜等抽芽蔬菜收获前2～4周喷洒1%青鲜素，可预防抽芽，保持新鲜。

在大米保鲜方面，用2.5%溴氰菊酯作空仓消毒（2.5mL/m³），对仓虫有触杀、胃毒和驱避作用。仓贮量1250t大米的耗用量为200mL，价格7.5元，两人操作0.5h即可完成。溴氰菊酯对光、酸和中性液均较稳定，不易挥发，不要求密闭等条件，药效期长，安全系数高，对人畜毒性低[63]。

袋装大米用活性铁粉（4g/kg）可吸收氧100mL/g，放出CO_2 20mL/g，对消灭虫害、抑制霉菌有明显效果，常规贮藏5个月后各项理化分析指标无明显变化。用于赤豆、绿豆有同样抑制虫卵繁殖等作用。

8. 抗氧化剂

抗氧化剂是能防止食品成分因氧化而导致变质的一类添加剂。主要用于防止油脂及富脂食品的氧化酸败，防止由氧化所引起的褪色、褐变以及维生素破坏等方面。各种抗氧化剂的作用原理不尽相同，大致可以分为以下3类。

（1）本身极易被氧化，从而降低介质中的含氧量和延缓较不易氧化的食品成分的被氧化。常用的有抗坏血酸及其衍生物，抗坏血酸钠、抗坏血酸钙、抗坏血酰棕榈酸酯、抗坏血酰硬脂酸酯；异抗坏血酸及其钠盐。

（2）抑制或减弱氧化酶类的活动，预防氧化酶的催化作用。如亚硫酸盐类、二氧化硫及各种含硫化合物。

（3）本身可释出氢离子，以破坏或中止油脂在氧化过程中所产生的过氧化物，使之不能继续分解成醛、酮类低分子物质。如各种酚类抗氧化剂。其中包括合成的丁基羟基茴香醚（BHA）、二丁基羟基甲苯（BHT）、叔丁基对苯二酚（TBHQ）、没食子酸及其衍生物没食子酸丙酯（PG）、辛酯、异戊酯和月桂酯；天然的生育粉、愈创树脂、栎精等。

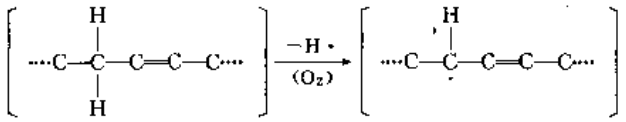
8.1. 油脂的氧化和抗氧化剂的基本作用

食品中的油脂可发生两种化学变化—水解和氧化。水解一般由脂酶催化而使油脂水解为甘油、单双甘油酯

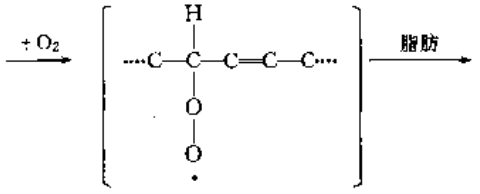
和游离脂肪酸，这一般可通过加热、精炼，以破坏或消除脂酶即可办到。但在高温加工高含水量的食品（如油炸土豆片）时也会发生水解，从而使烟点下降，加热发生泡沫，可使游离脂肪酸（尤其是用可可脂或棕榈仁油时）产生苦味或肥皂似异味，这就需要对油脂重新精炼方能回用。

更普通和重要的是油脂的氧化，这是一个十分复杂的过程，也是抗氧化剂的主要使用目的。

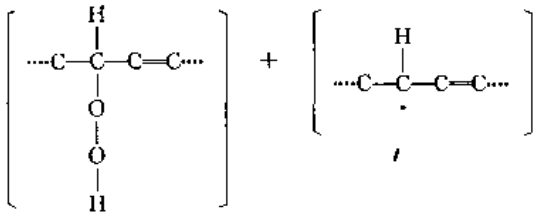
一般油脂的氧化首先是在双键的 α-亚甲基上取走氢原子，氧化成脂肪自由基，进一步氧化成过氧化自由基，再与未氧化的脂肪形成氢过氧化物和脂肪自由基，如此反复进行连续反应，使脂肪不断氧化。氢过氧化物作为脂类自动氧化的主要初期产物，是比较不稳定的，它经过许多复杂的分裂和相互作用，最终形成醛、酮酸之类低分子产物。它们的基本反应如下：



脂肪　　脂肪自由基

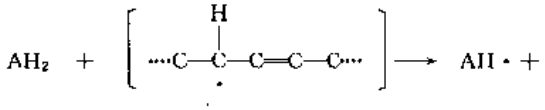


过氧化自由基

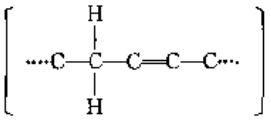


氢过氧化物　　脂肪自由基

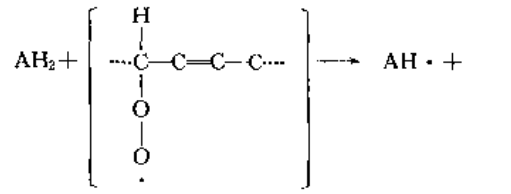
抗氧化剂的氧化中止作用，可表现为以下两种形式。一种是抗氧化剂向已被氧化脱氢后的脂肪自由基提供氢而使脂肪自由基还原到脂肪的原来状态，从而中止脂肪的继续氧化。另一种是抗氧化剂向已被氧化成的过氧化自由基提供氢而使之成为氢过氧化物，但中止了新的脂肪成为脂肪自由基，从而中断脂肪的氧化过程：



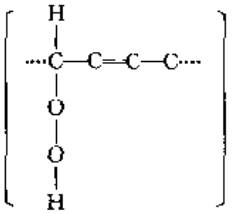
抗氧化剂　　脂肪自由基　　抗氧化剂自由基



原脂肪分子



抗氧化剂　　过氧化自由基　　抗氧化剂自由基



氢过氧化物

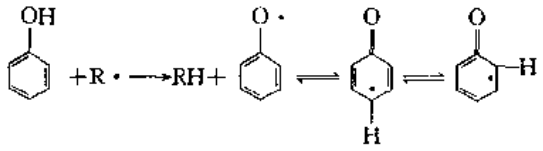
AH·还可进一步与 ROO·结合而成 ROOH 和 A·，即进一步提供 H·

$$ROO\cdot + AH\cdot \longrightarrow ROOH + A\cdot$$

目前一般常用的抗氧化剂，均属酚类化合物，包括 BHA、BHT、TBHQ、PG、生育酚等，这些酚类抗氧化剂是优良的氢或电子的给予体，当它向自由基 R·提供 H·之后，本身成为自由基，但它们可结合成稳定的二聚体之类物质，如：

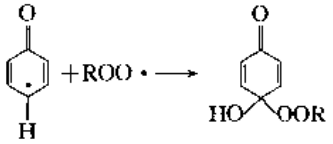
$$A\cdot + A\cdot \longrightarrow A_2$$
$$ROO\cdot + A\cdot \longrightarrow ROOA$$

此外，它们的自由基中间产物比较稳定，当它们与（脂肪）自由基反应时可生成稳定的半醌共振杂化物：



酚类抗氧化剂　　自由基　　稳定态脂肪物　　稳定的半醌共振杂化物

或与另一个 ROO·自由基成为较稳定的物质：



从上述情况，对抗氧化剂可获得如下概念。

（1）抗氧化剂是一类能与自由基反应的物质，但不是氧的驱除剂或吸附剂。它们的功能是与自由基发生反应，从而中止自动氧化过程。

（2）抗氧化剂只能阻碍氧化作用的进程，以延缓油脂开始氧化变质的时间，但不可能使已经氧化的产物复原。

（3）油脂的自动氧化有一段相当长的诱导期，它取决于许多因素，如温度、光线等，但集中到一点是氧的活

化度，或称“单重态氧，$^1O_2$”的密度（从这个意义上讲，目前一般所用的BHA、BHT、TBHQ、生育粉乃至β-胡萝卜素等“抗氧化剂”，都是单重态氧$^1O_2$的猝灭剂）。一旦越过自动氧化的诱导期，就会生成能自己催化的过氧化物，从而使氧化反应迅速连锁进行。因此，只有在诱导期之前加入抗氧化剂，方能及时切断这种自动氧化过程。抗氧化剂加入愈早愈好，如被加的油脂中已存在过氧化物，将使抗氧化剂遭到不必要的损失。如同样将TBHQ加入花生油中，如该花生油的过氧化值为零，则可保持102天才使该花生油达到酸败的临界点（植物油的临界点为70mmol/kg，动物油脂的临界点为20mmol/kg）；如原始花生油的过氧化值为3，则到达临界点的时间就缩短至76天。

（4）抗氧化剂极易失去氢离子而自身被氧化、被氧化后的抗氧化剂反过来也可以成为促进氧化的因素。

8.2. 氧化作用的催化和抑制因素

油脂的氧化作用可受到许多因素的催化，如不很好地控制这些催化因素，那么单纯依靠抗氧化剂往往是无能为力的，或至少是事倍而功半的。

（1）温度　与一般的化学反应一样，物料温度每提高10℃，反应速率提高一倍。

（2）光线　紫外线是氧化作用的强激化剂和催化剂。

（3）碱　碱性条件和碱土金属离子能催化自由基的氧化。

（4）不饱和度　油脂分子中的双键数和双键位置可直接影响氧化作用的敏感度，如有二个双键的亚油酸比之一个双键的油酸更易被氧化。

（5）色素　植物油中残存的色素能催化氧化。如叶绿素能使各种油脂受氧原子的作用而氧化。

（6）氧的有效量　氧是氧化的供体。

（7）重金属　一般只要有1×10^{-6}数量级的铁、铜等金属溶于油脂中，就会成为有效的氧化催化剂，只有具有氧化-还原电位的两价和多价金属，才有对油脂的氧化催化作用，基本反应模式如下：

$$M^{(n+1)+}+RH\longrightarrow M^{n+}+H^{+}+R\cdot$$

金属离子　脂肪　脂肪自由基

$$RCOOH+M^{n+}\longrightarrow RO\cdot+OH^{-}+M^{(n+1)+}$$

脂肪酸　金属离子

$$RCOOH+M^{(n+1)+}\longrightarrow RCOO\cdot+H^{+}+M^{n+}$$

过氧化自由基

并彼此形成循环。因此，过氧化自由基RCOO·也可在金属催化反应中出现，从而成为脂类氧化的途径之一。

各种金属离子对催化氧化的能力各不相同，铜即使在相当低的浓度下（0.01mg/kg），也能产生催化反应，从而使奶油产生异味。各种金属对猪油氧化能力的比较见表39。

表39　各种金属对猪油在98℃下缩短保质时间50%的浓度比较

金　属	浓度，mg/kg
铜	0.05
锰	0.6
铁	0.6
铬	1.2
镍	2.2
钒	3.0
锌	19.6
铝	50.0

8.3. 抗氧化剂的增效剂和协同作用

各种金属离子的螯合剂（如EDTA）是一类间接的抗氧化剂或抗氧化增效剂（见6.4.螯合剂）。

对各种酚型抗氧化剂，柠檬酸、磷酸、抗坏血酸及它们的酯类（如柠檬酸单甘油酯、抗坏血酰棕榈酸酯等）具有良好的抗氧化增效作用。一方面所加的酸可为介质（油脂、含脂食品）创造一个酸性环境，以保证原始抗氧化剂和油脂的稳定性。而抗坏血酸则本身易被氧化而具有消除氧的能力。如用AOM法（97.8℃，送空气）试验橄榄油的稳定性，到达酸败临界点（植物油的过氧化值为70mmol/kg）的时间，对照组为6.5h，加0.02% TBHQ者为12.5h，除TBHQ外另加0.01%柠檬酸者为57h。相应的，用21℃贮藏橄榄油的结果是对照组42天，0.02% TBHQ组为88天，而另加0.01%柠檬酸者超过103天。

又如对猪油的试验为例，在室温下到达动物油酸败临界点（过氧化值20mmol/kg）的时间，对照组为45天，加入0.01%生育粉后可延至210天，再加入0.005%柠檬酸，则可延至294天。

一般情况下，柠檬酸及其酯类往往与合成的抗氧化剂合用，而抗坏血酸及其酯类则与生育酚合用。

当两种抗氧化剂合用时，也会明显的提高抗氧效果，这是因为不同的抗氧化剂在不同油脂氧化阶段，分别中止某个油脂氧化的连锁反应。表40为单用和联合使用不同抗氧化剂对含有猪油的梳打饼干稳定性的试验结果（至酸败的天数，或过氧化值达20mmol/kg时的持续天数）。

表40　抗氧化剂协同作用的效果

抗　氧　化　剂	贮藏时间，d	
	37.8℃	62.8℃
对照	9	3
TBHQ（0.010%）	38	7
BHA（0.010%）	218	22
BHT（0.010%）	132	14
TBHQ（0.010%）+BHA（0.010%）	236	23
TBHQ（0.010%）+BHT（0.010%）	255	25

8.4. 常用的抗氧化剂及增效剂

常用的各种抗氧化剂的基本情况见表 41。

表 41　食品中常用抗氧化剂及增效剂的情况

名　称	典型用途	ADI 值 (FAO/WHO) mg/kg	中国规定最高用量 g/kg
L-抗坏血酸	果汁、饮料、蛋黄酱、腌肉、鱼制品、奶油等	0～15(1984)	
L-抗坏血酸钠	肉制品、鱼制品	0～15(1984)	
L-抗坏血酸钙	肉制品	尚未规定(1984)	待定①
L-抗坏血酰硬脂酸酯	植物油、人造奶油	0～1.25(1984)	
L-抗坏血酰棕榈酸酯	香肠、乳脂、油脂	0～1.25(1985)	待定①
天然混合生育酚	植物油、乳脂、蛋黄酱	0.15～2(1986)	
合成 α-生育酚	油脂、乳脂、蛋黄酱、婴儿食品	0.15～2(1986)	
没食子酸丙酯	胶姆糖、植物油	0～2.5(1987)	0.10
BHA	动物脂、干酪、饼干、土豆片、牛肉、禽肉	0～0.5(1989)	0.20
BHT	核桃、胶姆糖	0～0.125(1991)	0.20
卵磷脂	低脂涂抹食品、乳脂	无限制性规定(1985)	
柠檬酸	人造奶油、植物油、蛋黄酱	无限制性规定(1985)	GMP
TBHQ	棕榈油、煮炸油	0～0.2(1991)	待定①
乙氧基喹	梨及苹果防斑剂		残留量 1mg/kg
异抗坏血酸	果蔬、鱼、肉、啤酒、干酪	不必规定(1991)	
D-异抗坏血酸钠	果蔬、鱼、肉、饮料、啤酒	不必规定(1991)	0.04～1.0
茶多酚	鱼、肉、糕点、油脂、方便面		0.1～0.4
植酸	对虾、饮料、水产罐头		残留量 20mg/kg
柠檬酸亚锡二钠	果蔬罐头	(LD_{50} 2.7g/kg)	0.3
甘草抗氧物		0.1(中国建议值)	待定①
硫代二丙酸二月桂酸酯	油脂	0～3(1985)	待定①

① 至 1994 年止已纳入 GB 2760，而限量尚未正式批准公布。

在目前情况下，油脂及其制品最常用的抗氧化剂是 BHA、BHT、PG、TBHQ 和生育酚。有关它们对各种油脂的稳定性比较，Smith (1991 年)[61]有过许多详细的综述，可作为应用参考。

就植物油而言，它们对延缓氧化能力的顺序为：

TBHQ＞PG＞BHA＞BHT（见图 10）。

对动物性油脂，抗氧化能力的顺序为：

TBHQ＞PG＞BHA＞BHT＞生育酚（见图 11）。

但对于无水乳脂，抗氧化能力的顺序为：

PG＞TBHQ＞BHA＞生育酚（图 12）。

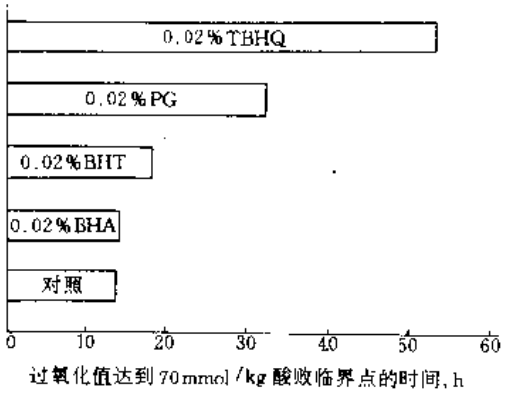


图 10　大豆油的稳定性（AOM 法）

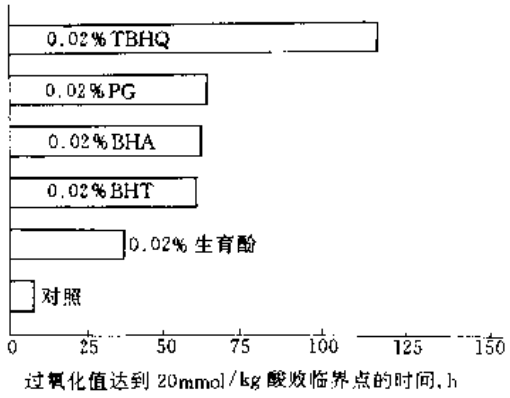


图 11　猪油的稳定性（AOM 法）

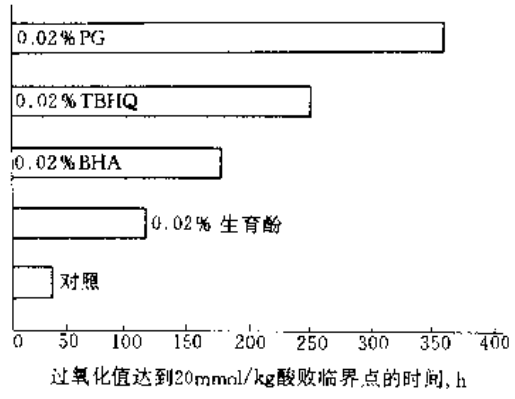


图 12　无水奶油的稳定性（AOM 法）

对于某些富脂加工食品，如油炸的土豆片、玉米片之

类，可含有50%左右的油脂，且具有很大的表面积，很易氧化酸败。图13为土豆片在棉子油和大豆油中煮炸后在63℃下放置的抗氧试验结果，它们的抗氧能力依次为：

TBHQ＞PG＞BHT＞BHA。

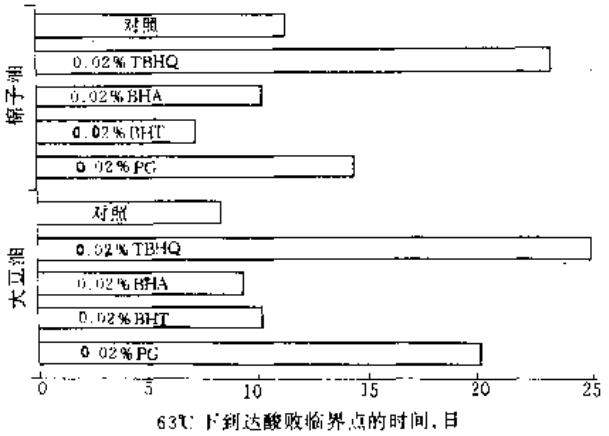


图13 油炸土豆片的贮藏稳定性

8.4.1. 丁基羟基茴香醚

丁基羟基茴香醚（BHA）对动物性脂肪的抗氧化作用相对的较不饱和的植物油更有效。对热较稳定，在弱碱条件下也不容易破坏，因此有一种良好的持久能力，尤其是对使用动物脂的焙烤制品。可与碱土金属离子作用而呈粉红色。有一定的酚味。有一定的挥发性和能被水蒸气蒸馏，故在高温制品，尤其是煮炸制品中易损失。但可用于食品的包装材料。BHA易溶于油脂而不溶于水，见表42。

表42 主要抗氧化剂的溶解度（25℃；猪油和奶油为50℃），%

溶 剂	BHA	BHT	PG	TBHQ
水	不溶	不溶	＜1	＜1
甘油	1	不溶	25	
乙醇	＞50	25	＞60	60
乙二酸二异丁酯	60	40	15	
丙二醇	70	不溶	55	30
单油酸甘油酯	50	15	5	10
椰子油	40	30		
棉子油	30	30	1	10
玉米油	40	30	不溶	10
花生油	40	30	＜1	
大豆油	50	30	2	10
猪油	50	40	1	5
奶油	50	40	1	3
矿物油	5	5	＜1	

日本在1981年发现BHA对大鼠前胃有致癌作用，自1982年5月起限令只准用于棕榈油和棕榈仁油，其他禁用。至今仍未开禁。1986年FAO/WHO报告BHA对大鼠前胃的致癌作用，取决于其剂量，且可因除去BHA而得以逆转；但对狗无致癌作用，对猪和狗似可引起食道增生，故规定其ADI值由暂定0～0.6降至0～0.3。1989年FAO/WHO再评价时，认为只有在大剂量（20g/kg）时才会使大鼠前胃致癌，1.08/kg即未见有增生现象，考虑到对狗无有害作用，对人类无靶组织（即人类无前胃），故正式制订ADI为0.5，BHA的安全性经9年争论之后作出了新的评价。

8.4.2. 二丁基羟基甲苯

二丁基羟基甲苯（BHT）的性质与BHA基本相似，当与BHA合用时，有很好的增效作用。对热和光较稳定，价格远低于BHA，故被不少国家所采用。但在焙烤制品中的效果略差于BHA，遇铁会呈黄色，在煮炸制品中的效果不理想（见图13）。由于BHT有抑制人体呼吸酶活性等嫌疑，故为希腊、土耳其、印度尼西亚等国所禁用，但美国一度禁用后，又证明其安全性还是可以得到保证的，故仍列为GRAS范围（用量＜0.02%）。FAO/WHO于1986年从新定为ADI 0～0.125，1991年仍维持该ADI值。在中国因价格等因素用量较大（年耗约200t）。

8.4.3. 叔丁基对苯二酚

叔丁基对苯二酚（TBHQ）为较新的一种酚类抗氧化剂。在许多情况下，TBHQ对大多数油脂，尤其是植物油，能比其他抗氧化剂提供更为有效的抗氧稳定性。此外，它不会因遇到铜、铁之类而发生颜色和风味方面的变化，只有在有碱时才会转变成粉红色。对煮炸食品它具有良好的持久抗氧能力，因此适用于土豆片之类的生产，但它在焙烤制品中的持久力不强，除非与BHA合用。与BHT相比，它在各种食用油脂中都有很好的溶解性（见表42）。

中国于1991年批准使用，FAO/WHO（1991）对其ADI定为0～2。其安全性高于BHA和BHT。按美国的限量规定，其安全限度约为正常使用量的1000～1万倍。

8.4.4. 没食子酸酯类

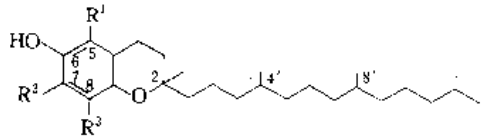
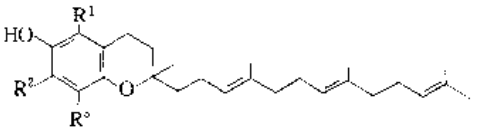
可用作抗氧化剂的有没食子酸丙酯（PG）、辛酯、异戊酯和十二酯，普遍使用的仅丙酯。没食子酸丙酯对植物油有良好的稳定性，与BHA和BHT有良好的增效作用，但对热敏感，至其148℃熔点时会同时分解，故不宜用于煮炸油及焙烤类制品；且对制成品的持久抗氧能力很差。而适用于起酥油之类。它在水和油脂中的溶解度均很低（见表42）。遇金属离子可形成显色络合物，如遇铁离子可呈紫色，因此一般均需与柠檬酸等有螯合能力的增效剂配合使用，同时更多的是与BHA之类抗氧化剂

混合使用，以提高抗氧能力。在英、法、丹麦等 EEC 国家允许使用长碳键的没食子酸酯类（辛酯、月桂酯），它们较丙酯具有更大的脂溶性和更小的水溶性，易于加入食品，也不至因遇铁而变色，但由于它们的分子量大于丙酯，故在相同的用量下，效果不如丙酯。

8.4.5. 生育酚类

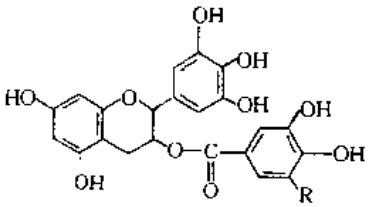
自然界共有 8 种具有维生素 E 的活性物质，分属母生育酚类（tocols）和生育三烯酚类（tocotrienols），前者亦称生育酚类（tocopherols），它们因色满基团上甲基位置的不同而各有 α、β、γ 和 δ 4 种形式，共 8 种（见表 43）。尽管生育三烯酚类在天然植物中的含量也相当可观，如燕麦粉中含有 α-生育酚 1.3mg/100g，γ-生育酚 0.2mg/100g、α-生育三烯酚 0.5mg/100g，但总的来说，对生育三烯酚的了解还不是十分透彻。已知在各种生育酚中，作为维生素 E 的生物效应以 α-生育酚为最重要，但在抗氧能力方面，$\delta>\gamma>\beta>\alpha$ 型。因此按美国 FDA 的规定，将天然混合型生育酚分为高 α 型和低 α 型，前者用于营养强化，其中 α 型的含量不得低于总生育酚量的 50%，后者用作抗氧化剂，其中 β、γ 和 δ 型三者的和不得低于总生育酚量的 80%。曾有人用猪油作 AOM 稳定性试验，达到酸败临界点（过氧化值达 20mmol/kg）的时间，对照为 7h，用 0.02%的 *dl*-α-生育酚为 33h；用 0.005%混合型生育酚为 33h，用量提高至 0.02%时为 48h。

表 43　维生素 E 的种类和结构

名　称	分子式和分子量	结　构
母生育酚类		
		
母生育酚	$C_{26}H_{44}O_2$，388.64	$R^1=R^2=R^3=H$
8 甲基母生育酚（δ-生育酚）	$C_{27}H_{46}O_2$，402.67	$R^1=R^2=H$；$R^3=CH_3$
5,8-二甲基母生育酚（β-生育酚）	$C_{28}H_{48}O_2$，416.69	$R^1=R^3=CH_3$；$R^2=H$
7,8-二甲基母生育酚（γ-生育酚）	$C_{28}H_{48}O_2$，416.69	$R^1=H$；$R^2=R^3=CH_3$
5,7,8-三甲基母生育酚（α-生育酚）	$C_{29}H_{50}O_2$，430.72	$R^1=R^2=R^3=CH_3$
生育三烯酚类		
		
δ-甲基生育三烯酚（δ-生育三烯酚）	$C_{27}H_{40}O_2$，396.62	$R^1=R^2=H$；$R^3=CH_3$
5,8-二甲基生育三烯酚（β-生育三烯酚）	$C_{28}H_{42}O_2$，410.65	$R^1=R^3=CH_3$；$R^2=H$
7,8-二甲基生育三烯酚（γ-生育三烯酚）	$C_{28}H_{42}O_2$，410.65	$R^1=H$；$R^2=R^3=CH_3$
5,7,8-三甲基生育三烯酚（α-生育三烯酚）	$C_{29}H_{44}O_2$，424.69	$R^1=R^2=R^3=CH_3$

8.4.6. 茶多酚

茶叶中一般含有 20%～30%的多酚类化合物，包括儿茶素类、黄烷酮及其衍生物、花青素等，其中儿茶素类约占总量的 80%，其抽取混合物称茶多酚（tea-polyphenols），包括四种形式的儿茶素：表没食子儿茶素没食子酸酯［EGCG］（**10**）、表没食子儿茶素（EGC）、表儿茶素没食子酸酯（ECG）、表儿茶素（EC），它们在 B 环和 C 环上的酚性羟基具有很强的供氢能力，能中断自动氧化成氢过氧化物的连锁反应，从而阻断氧化过程。据报道，茶多酚的抗氧效价约为生育酚的 10～20 倍，为 BHT 的 2～5 倍；如在猪油中加入 0.04%的粗品（茶多酚浓度约 40%），经室温贮存 150 天后，过氧化值为 3.06mmol/kg，而对照组为 273.76。



（**10**）EGCG 结构式

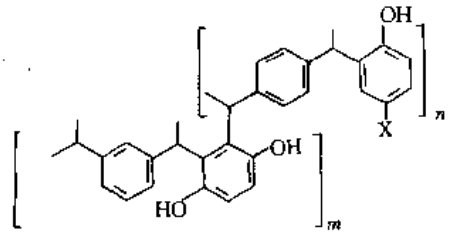
中国最早由中国农科院茶叶研究所于 80 年代开始研究，用水或已醇等提取绿茶，可得纯度 72%的粗品 28.9%；如先用沸水提取，用 $AlCl_3$ 沉淀后再用乙酸乙酯萃取，可得近白色的粗结晶，有效成分达 99.5%，提取率约 10.5%。现国内已有生产单位十余家。

茶多酚在碱性介质中极不稳定，在酸性中则稳定，耐热，与柠檬酸、苹果酸、酒石酸都有较好的协同作用。因易溶于水、乙醇、醋酸乙酯，可广泛用于各种动植物油脂

及食品。

8.5. 抗氧化剂展望

各种合成抗氧化剂的安全性，一直是十分敏感的问题。因此有人致力于合成大分子量的抗氧化剂，使之摄入后因无法透过消化道膜而不能被人体消化吸收，可使毒性降至最低，如FAO/WHO和美国分别于1982年和1983年推出的酚类抗氧化剂阿诺克索默（anoxomer）（11），FAO/WHO于1984年对其ADI值暂定为0～8mg/kg，美国规定（1994）在5000mg/kg（油脂量计）以内是安全的。

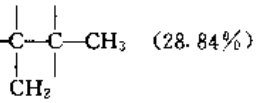


（11）阿诺克索默
平均分子量 3800

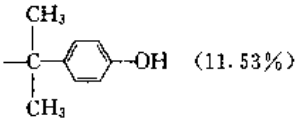
m=13.3%

n=86.7%

X的40/86.7×100为$-OCH_3$ （46.14%）

X的25/86.7×100为  （28.84%）

X的11.7/86.7×100为$-CH_3$ （13.49%）

X的10/86.7×100为  （11.53%）

Madison[64]和Shulman[65]等研究了分子量在600～3000的聚膦化物对煎炸油等的抗氧化作用和制备方法，认为当分子量低于600时可被消化道吸收，高于3000时对防止氢过氧化物的形成无效，曾用^{14}C合成品对大鼠进行标记示踪试验，证实几乎全部从粪中排出。其效果以红花油为例：60℃，70h后的过氧化值加有500mg/kg者为1.2mmol/kg，对照者达29.8mmol/kg。

Clinton[66]用2,6-二叔丁基苯酚与糠醛合成得4,4′-亚糠基-双（2,6-二叔丁基苯酚），不但对各种动植物油有良好的抗氧化能力，对脂溶性维生素也是很有效的防止降解的稳定剂。

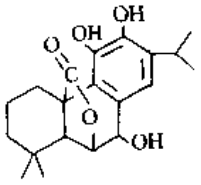
进入80年代中，进展最快的是各种天然的抗氧化剂。中国除1989年批准使用茶多酚外，正研究的还有不少。

1991年中国批准使用“甘草抗氧物”，系由提取甘草浸膏或甘草酸后的残渣中提取而得，耐光、耐氧、抗氧效果好，安全。

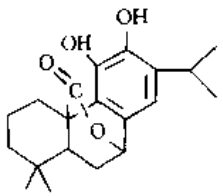
黎碧娜等[67]用乙酸乙酯从金银花中提得含绿原酸1.47%的粗制品，在猪油中加入0.02%，在60℃下保温150h，其过氧化值不超过10%。

尚遂存等[68]将中药山茱萸（*cornus officianals*）果核的提取物试用于饼干，其抗氧效果与茶多酚相当，优于甘草抽提物，而成本为茶叶的1/60，甘草的1/125。经小鼠急性毒理试验，无毒性副作用。山茱萸在我国河南等地普遍出产，年产量约5000t。

德国在60年代曾从迷迭香中提取得迷迭香酚[rosmanol（12）]，具有比BHT更好的抗氧能力。中国科学院植物园在80年代引种了迷迭香。从其干叶中提取到有效抗氧化物迷迭香酚和鼠尾草酚[见（13）]，并证明它们抑制光敏氧化反应的能力，迷迭香酚＞鼠尾草酚＞BHT。迷迭香酚对单重态氧的猝灭能力约为BHT的五倍。



（12）迷迭香酚



（13）鼠尾草酚

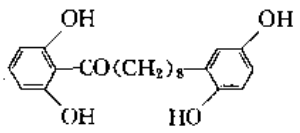
鼠尾草酚也存在于鼠尾草中，据日本的报告，其抗氧化能力约为BHT的一倍。

不少香辛料具有一定的抗氧化能力，Chipault等[58]曾对32种香辛料经4年的研究，筛选出一些具有较好抗氧化作用的香辛料。如曾在猪油中加香辛料0.2%进行AOM试验（99℃），结果见表44。

表44 猪油中加香辛料的AOM试验结果

香辛料	时间,d	香辛料	时间,d
多香果	1.8	迷迭香	17.6
丁香	1.8	鼠尾草	14.2
皮萨草(牛至)	3.8	麝香草	3.0

Saito[6]从肉豆蔻衣（mace）中提取得一种2′,6′-二羟基-9-（2,5-二羟苯基）的辛基苯甲酮（14）的抗氧化物。在猪油中加入0.005%，其抗氧效果相当于0.02%的BHA。LD_{50}＞2g/kg（小鼠，经口），大于BHA的1.1g/kg，故可认为是一种安全、有效的抗氧化剂。它无味、无臭、几乎无色，无刺激性，有很广的应用范围。



（14）

Zilliken[69]从发酵大豆中分离出六种抗氧化合物：麦

角鲨二烯三醇、6-甲氧基-7，4′-二羟基异黄酮、6，7，4′-三羟基异黄酮、5，6，4′-三羟基异黄酮、7，4′-二羟基异黄酮和 6，7，4′-三甲氧基（或羟基）异黄酮，都有很好的抗氧能力。

最近发现[58]，β-胡萝卜素（包括其他类胡萝卜素和视黄醇）在低的氧分压条件下（<20kPa，相当于大气中的氧分压），可有效地阻止氢过氧化物的形式，是一种良好的单重态氧猝灭剂，可迅速与链载的过氧化基结合而成共振稳定态碳中心基（见图 14），如果氧分压高则不但会失去抗氧能力，反而会促进自动氧化过程。

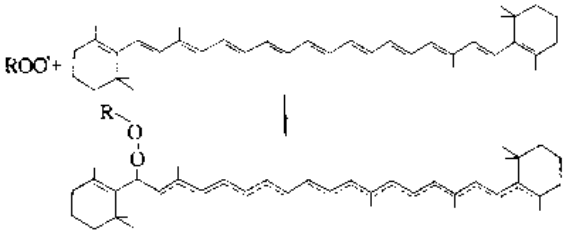
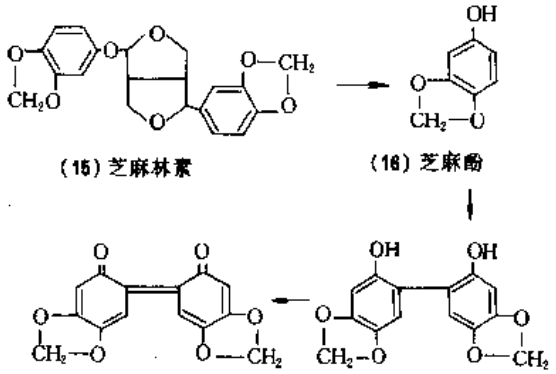


图 14　β-胡萝卜素与过氧化基的结合反应

芝麻油中含有由结合态的芝麻林素（15）形成的芝麻酚（16），它是一种氢给予体，并易于氧化成芝麻酚二聚物，再进一步成为稳定态的芝麻酚二聚醌（17），从而起到抗氧化剂的作用。其变化过程如下：



（15）芝麻林素　　（16）芝麻酚

（17）芝麻酚二聚醌

8.6. 除氧剂

除氧剂亦称脱氧剂、吸氧剂、游离氧吸收剂，易与游离氧（或溶解氧）起反应后生成稳定氧化物的一类化合物。与食品一起密封于包装容器内，能吸收容器中的氧，从而防止食品的氧化，抑制需气性微生物和虫的繁殖，以达保藏目的。除氧剂用透气性薄膜纸袋包装，不与食品直接接触。按所用材料的不同，分无机类（铁粉或连二亚硫酸盐）和有机类（抗坏血酸、儿茶酚）两大类；1g 铁可使 1500mL 空气中的氧（约 300mL）转化为氢氧化铁，1g 连二亚硫酸钠可除去 650mL 空气中的氧（约 130mL），由于铁粉价廉、吸氧量大而快、安全性好等原因而成为主流。此外因反应速度、反应方式（是否有水分），食品中水分活度及是否在吸氧的同时，发生或吸收 CO_2 等等不同而有许多类型[70]。可用于糕点、油炸食品、肉制品、水产品、咖啡、茶叶、谷物、果蔬等中。所用包装材料需用高阻气性材料，如 PVDC、EVAL（乙烯-乙烯醇共聚物）、KOP（聚乙烯醇-拉伸聚丙烯共聚物）等。

9. 漂白剂

漂白剂是使食品中所含的着色物质分解、转变为无色物质的添加剂。不同于以吸附方式除去着色物质的脱色剂。有氧化型和还原型两类。能使着色物质氧化分解而漂白的氧化漂白剂，有过氧化氢（用于面条、食用油脂、琼脂、干酪、鱼子、鱼糕、无菌包装）、过氧化钙（用于面团调节剂、果蔬保鲜——使乙烯氧化和小麦粉漂白剂）、过氧化丙酮、过氧化苯甲酮、过氧化苯甲酰（用于小麦粉漂白）、高锰酸钾（用作水质净化、脱臭、消毒）、二氧化氯（用于小麦粉）等（参见 15.1.）。

氧化型漂白剂在小麦粉中的应用，可使小麦白度增加 3～4 度，且白度稳定，从而提高了小麦粉的等级和价格，使小麦粉熟化期从二个月缩短到 1～2d，缩短库存和周转期。同时提高小麦粉的吸水量，提高保存期。氧化型漂白剂不但能使黄色的 β-胡萝卜素褪色，同时也可使维生素 A、E、B_1 受到破坏。

还原型漂白剂都属于亚硫酸化合物，如亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、低亚硫酸钠、焦亚硫酸钾等。亚硫酸盐作为食品加工中的漂白剂、防腐剂、褐变抑制剂和抗氧化剂，已有很长历史。所用的亚硫酸盐在使用过程中都能释放出二氧化硫而起作用。1981 年澳大利亚 David Allen 和美国 Donald Stevenson 等提出了亚硫酸盐的安全性问题，随后又有不少这方面的报道，主要表现在可诱发过敏性疾病和哮喘[71]。同时能破坏维生素 B_1。

据美国实验生物社会生命科学研究部 1985 年发表的“对亚硫酸制剂 GRAS 情况的复审”，提出各种亚硫酸盐处理的食品中，总的二氧化硫允许残存量见表 45。

表 45　GRAS 亚硫酸制剂处理食品允许二氧化硫残存量

残存量 mg/kg	各种处理过的食品
≥100	水果干（深色葡萄干和梅干除外）、柠檬汁（非冻品）、葡萄酒、糖蜜、葡萄汁、白柠檬汁（非冻品）、泡菜汁
50～99.9	马铃薯干、葡萄酒醋、肉汁、肉汤、水果顶端料、意大利野樱桃
10.0～49.9	果胶、鲜虾、玉米糖浆、德式泡菜、盐渍辣椒、盐渍洋葱、盐渍品、玉米淀粉、玉米片、玉米粥、冷冻马铃薯、槭糖浆、果酱和果冻、新鲜蘑菇
≤10	麦芽醋、鳕鱼干、马铃薯罐头、啤酒、汤粉、软饮料、速溶茶、冷冻比萨饼面团、馅饼面团、蔗糖、甜菜糖、明胶、椰子、新鲜水果沙拉、家制果酱和果冻、梳打饼干、小甜饼干、葡萄、果葡糖浆

10. 乳化剂和增稠剂

乳化剂和增稠剂是一类用于改善和稳定流体食品物理性质和组织结构的添加剂。乳化剂能使互不相溶的两相（如油和水）相互溶混并形成均匀分散体或乳化体；增稠剂能使流体食品提高粘度，改善口感。

10.1. 乳化剂

乳化剂是一类具有亲水基和亲油基的表面活性剂。其亲水基一般是溶于水或能被水湿润的基团，如羟基；其亲油基一般是与油脂结构中烷烃相似的碳氢化合物长链，故可与油脂互溶。如最常用的单硬脂酸甘油酯，有两个亲水的羟基，一个亲油的十八碳烷基。因此能分别吸附于油和水两种相互排斥的相面上，形成薄分子层，降低两相的界面张力，从而使原来互不相溶的物质得以均匀混合，形成均质状态的分散体系，改变了原来的物理状态，从而改善食品的内部结构，提高质量。

绝大部分食品乳化剂均属非离子型，如各种脂肪酸的甘油酯，蔗糖酯；少数为阴离子型，如硬脂酰乳酸钠。

10.1.1. 乳化剂的HLB值和相关性质

乳化剂的乳化能力，与其亲水，亲油的能力有关，亦即与其分子中亲水、亲油基的多少有关。如亲水的能力大于亲油的能力，则会呈现水包油（O/W）型的乳化体，即油分散于连续相水中。乳化剂乳化能力的差别，一般用亲水亲油平衡值（hydrophilyty and lipophilyty balance，HLB值）表示。规定亲油性为100%的乳化剂HLB值为0，亲水性100%者为20，其间分成20等分，以此表示其亲水亲油性的强弱情况和不同用途（见图15）。

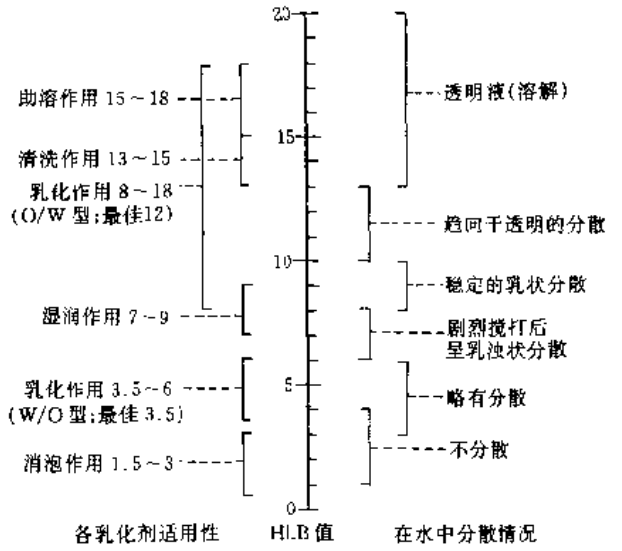


图15 乳化剂的HLB值和适用性

从图15中可以看出，依其亲水亲油性的不同，不同的乳化剂尚具有发泡、防粘、软化、保湿、增溶、脱膜、消泡等作用。

不同的化学结构，可视其亲水基和亲油基的多少而形成不同的HLB值。以各种脂肪酸聚甘油酯的情况为例，见表46。

表46 脂肪酸聚甘油酯的主要品种和HLB值

类别	名 称	HLB值	外观
硬脂酸酯	四甘油单硬脂酸酯	8.4	薄片
	四甘油三硬脂酸酯	4.5	薄片
	四甘油五硬脂酸酯	2.6	薄片
	六甘油单硬脂酸酯	11.6	固体
	六甘油倍半硬脂酸酯	9.9	固体
	六甘油三硬脂酸酯	7.00	薄片
	六甘油五硬脂酸酯	4.5	薄片
	六甘油十硬脂酸酯	3.1	薄片
	十甘油单硬脂酸酯	13.4	膏状
油酸酯	四甘油单油酸酯	8.8	液体
	四甘油五油酸酯	3.00	液体
	六甘油单油酸酯	11.6	液体
	六甘油五油酸酯	4.9	液体
	十甘油单油酸酯	12.9	液体
	十甘油倍半油酸酯	11.9	液体
	十甘油十油酸酯	3.5	液体
月桂酸酯	四甘油单月桂酸酯	10.3	液体
	六甘油单月桂酸酯	13.5	液体
	十甘油单月桂酸酯	14.8	液体
辛酸酯	十甘油单辛酸酯	16.00	液体

其他如蔗糖脂肪酸酯，因蔗糖上有8个OH基，可接1～8个不同的脂肪酸，故可有许多种结构不同和HLB值各不相同的产品。

每一种乳化剂的HLB值可用实验方法来测定，但十分繁琐、费时。对非离子形式的乳化剂可按下式求得：

$$HLB=20\left(1-\frac{S}{A}\right)$$

式中 S——酯的皂化值，mg KOH/g；

A——酸的酸值，mg KOH/g；

$$HLB=7+11.7\lg M_w/M_o$$

其中 M_w 和 M_o 分别为亲水基和亲油基的重量，g。

10.1.2. 常用HLB值和食用油脂乳化时适用的HLB值

绝大部分的乳化剂都是混合物而不是某种单一结构的纯品。如以最常用也是相对最简单的单硬脂酸甘油酯（单甘酯）来看，从理论上说，它是由“硬脂酸”和“甘油”酯化而成。但实际生产中，即使是称作纯硬脂酸的原料，也必然含有一定量的棕榈酸和其他脂肪酸；其次，其

酯化（或交酯化）反应的产物，既有单酯，也有双酯，甚至三酯（一般实际单酯含量仅 43%），即使通过分子蒸馏，单酯含量也只能达到 90%左右，而不是 100%，亦即纯度在 95%以上的单硬脂酸甘油酯，作为工业产品实际上是不存在的，因此确切的说应该是单、双硬脂酸和棕榈酸混合甘油酯（见表 47）。

表 47　典型的三种单（硬脂酸）甘油酯组成，%

组　　成	分子蒸馏品	高单甘酯	一般单甘酯
总单甘油酯	95.00	65	50
α-单甘油酯	92.00	60	40～45
单双甘油酯	3.5	34	45～50
三甘油酯	0.1	3.5	5～10
游离脂肪酸	0.8	1	1～2
游离甘油	0.7	1.5	2～5
平均脂肪酸分布(视原料而异)			
肉豆蔻酸(14∶0)	3	3	1
棕榈酸(16∶0)	33	30	10
硬脂酸(18∶0)	62	65	85～90
油酸(18∶1)	<2	<2	1
花生酸(20∶0)	2	2	1

至于各种聚合酯如三聚、五聚之类，绝对的聚合度也是不存在的。因此，各种乳化剂的 HLB 值也只能是一个大致的幅度，而不可能有一个绝对值。表 48 是各种常用乳化剂（食用级工业品）的 HLB 值和 ADI 值。

表 48　主要食品乳化剂的 HLB 值和参考用量

乳 化 剂	HLB 值	ADI 值 mg/kg	最高用量,g/kg	
			CAC	GB
卵磷脂	3～4	不限	5～20	
改性卵磷脂	10～12	未定		GMP
单双甘油酯	3～4	不限	2.5～15	GMP
乙氧基单双甘油酯	10～12			
单硬脂酸山梨醇酐酯	3～6	0～25		
聚山梨酸酯 20	16.9	0～25	0.32～1.0%(CFR)	1.5～2.5
聚山梨酸酯 40	15.6	0～25		
聚山梨酸酯 60	14.9	0～25		
聚山梨酸酯 65	10.5	0～25	15～20	
聚山梨酸酯 80	15.4	0～25	20(油)	1.0～1.5
聚山梨酸酯 85	11	0～25		
琥珀酰单硬脂酸酯	5.7			
蔗糖脂肪酸酯	3～16	0～2.5	10～20	1.5
乳酸和脂肪酸单双甘油酯	3～4	不限	10～20(油)	

续表

乳 化 剂	HLB 值	ADI 值 mg/kg	最高用量,g/kg	
			CAC	GB
脂肪酸聚甘油酯	5～13	0～25	5～20	0.1～3
脂肪酸丙二醇酯	2～3	0～25	20	0.5～2
硬脂酰乳酸钙	5.1	0～20	20	2
硬脂酰乳酸钠	8.3	0～20	20	2
二乙酰酒石酸单双甘油酯	8～10	0～50		5～10
醋酸和脂肪酸单双甘油酯	2～3	不限	10～20(油)	
柠檬酸和脂肪酸单双甘油酯	10～12	不限	10～20(油)	
脂肪酸(钾、钠、钙)盐	16～18	不限		
单-双乙酰酒石酸和脂肪酸单双甘油酯	8	0～50	10～20(油)	
聚氧乙烯(8)硬脂酸酯	10～15	0～25		
斯盘-20	8.6	0～25	10～20	
斯盘 40	6.7	0～25	10～20	
斯盘-60	4.7	0～25	10～20	3～10
斯盘-65	2.1	0～25	10～20	0.05～10
斯盘-80	4.3	0～25	10～20	GMP
斯盘-85	1.8	0～25	10～20	

不同 HLB 值的不同乳化剂，有加和性，当二种或二种以上乳化剂进行适当的配伍，可使原 HLB 范围扩大，从而增加其适用范围。

各种油脂由于化学结构的不同，它们与乳化剂的亲和性也各不相同，因此了解各种食用油脂在被乳化时所适应的 HLB 值（见表 49），对乳化剂的选择也是十分重要的。

表 49　食用油脂乳化时所用的 HLB 值

油　脂	适用 HLB 值	油　脂	适用 HLB 值
可可脂	6	大豆油	6
玉米油	8～10	牛脂	6
棉子油	5～6	氢化花生油	6～7
猪油	5	月桂酸	16
鲱鱼油	12	亚油酸	16
矿物油	10～12	油酸	17
棕榈油	7～10	蓖麻酸	16
石蜡	10	蓖麻油	14
菜子油	9	蜂蜡	9
向日葵油	7		

10.1.3.　各种乳化剂在食品加工中的主要作用和用量

乳化剂在食品配料中的作用，可大致归纳如下。

(1) 对淀粉的络合作用　大多数乳化剂的分子中具

有线型的脂肪酸长链，可与直链淀粉连接而成为螺旋状复合物，从而降低淀粉分子的结晶程度，并进入淀粉颗粒内部而阻止支链淀粉的凝聚，从而防止淀粉制品的老化、回生、沉凝。这种作用以高纯度的单硬脂酸甘油酯最为明显。

(2) 对蛋白质的络合作用　在焙烤制品中可强化面筋网络结构，防止因油水分离所造成的硬化，增加韧性和抗拉力（如面条），以保持其柔软性，抑制水分蒸发，增大体积，改善口感（如馒头）。对此以二乙酰酒石酸甘油酯和硬酯酰乳酸钠（或钙）的效果最好。

(3) 对结晶物质结构的改善　在糖果、巧克力制品中，可通过乳化剂以控制固体脂肪结晶的形成，晶型和析出，以防止糖果返砂，巧克力起霜，防止人造奶油、起酥油、巧克力和花生白脱乃至冰淇淋中粗大结晶的形成等。

(4) 发泡和充气作用　乳化剂中饱和脂肪酸链能稳定液态泡沫，故可用作打擦发泡剂。而具有不饱和脂肪链的乳化剂能抑制泡沫，可在乳品和蛋品加工中用作消泡剂。

(5) 润滑作用　饱和的单、双甘油酯对淀粉制品挤压时可获得优良的润滑性。在乳酯糖中加入0.5%～1%的单双甘油酯可降低切块、拉条、包装、咀嚼时的强度和阻力。

(6) 破乳消泡作用　不同的乳化剂具有不同的乳化、破乳能力，而有时这种适当的破乳作用也是必需的。如在冰淇淋生产中，就需要使脂肪质点有所团聚，以获得较好的干燥的产品。

(7) 提高乳浊体的稳定性　在含脂饮料中（混浊型果汁、乳化香精、蛋白饮料等），使原不能相溶的油相和水相成为均匀的悬浮乳浊体。

为使乳浊体具有良好的稳定性，其中非连续相质点的大小必须很好的控制、质点愈小，稳定性就愈高（见表50）。

表50　乳浊体的稳定性和外观质量大小之间的关系

非连续相质点大小，m	稳定性	外观
<0.05	高度稳定	透明
0.05～0.1	优良	半透明
0.1～1.0	良好	蓝白色
1.0～10.0	乳状悬浮液	乳白色
>10.0	很快破乳	粗糙

各类主要食品中乳化剂所起的作用可归纳如下。

(1) 面包、蛋糕类　a. 防止小麦粉中直链淀粉的疏水作用，从而防止老化、回生；b. 降低面团粘度，便于操作；c. 促使面筋组织的形成；d. 提高发泡性，并使气孔分散、致密；e. 促使起酥油乳化、分散，从而改善组织和口感。

(2) 饼干类　a. 使起酥油乳化、分散，改善组织和口感；b. 提高面团亲水性，便于配料搅拌；c. 提高发泡性，使气孔分散，致密。

(3) 面条类　a. 减少成品水煮时淀粉的溶出，降低损失；b. 增强弹性、吸水性和耐断性；c. 提高面团的亲水性，降低面团粘度，便于操作。

(4) 鱼肉糜、香肠等　a. 使所加的油脂乳化、分散；b. 提高组织的均质性；c. 有利于表面被膜的形成，以提高商品性和保存性。

(5) 糖果类　a. 使所加油脂乳化、分散，提高口感的细腻性；b. 可使表面起霜，防止与包装纸的粘连；c. 防止砂糖（水相基）结晶。

(6) 胶姆糖　a. 提高胶基的亲水性，防止粘牙；b. 使各组分均质；c. 防止与包装纸的粘连。

(7) 果酱、果冻类　防止水分析出。

(8) 冷冻食品　改善疏水组分的析水现象，从而防止粗大冰结晶的形成。

(9) 豆腐　a. 抑制发泡；b. 提高豆浆的亲水性，使与豆渣充分分离，并因保水性的增强而使出浆率提高；c. 提高固化成型后的保型能力。

(10) 巧克力　a. 防止表面起霜，提高表面光泽度；b. 降低粘度；c. 提高耐热和保型能力。

(11) 冰淇淋　a. 提高发泡能力；b. 改进组织均匀性；c. 提高耐热性，保持“干燥感”。

(12) 冻果汁露　a. 促进冰结晶微小、稳定；b. 提高发泡能力；c. 提高耐热性。

(13) 人造奶油及起酥油　a. 使人造奶油中的水分乳化、分散，防止水滴形成和分离；b. 提高起酥、易分散能力；c. 提高被加工物料的使用效果（指工业用人造奶油和起酥油）。

(14) 奶粉、可可粉等粉状制品　a. 防止结块、结团；b. 提高湿润时的分散性；c. 提高脂肪的稳定性。

(15) 蛋黄酱、调味料　a. 促使油脂乳化、分散；b. 提高组织的均匀度和成品的保存期。

各种乳化剂在食品加工中的主要作用和参考用量见表51。

从表51可以看出，各种乳化剂的适用性不尽相同，所产生的效果也各不相同。在使用乳化剂的同时，各种食品的配料（小麦粉、鸡蛋、起酥油、糖等）的质量，对乳化剂的作用也有相当大的影响，此外还有价格等因素。因此要确定什么食品选用什么乳化剂，只有通过具体的比较，方能取得最满意的结果。表52为用不同乳化剂生产面包（加起酥油）的不同效果。从中可以看出，采用适当的复配乳化剂，往往可获得更好的结果。

10.1.4. 进　展

国际上用作乳化剂的共约65种，中国批准使用的有

表51　各种乳化剂在加工食品中的主要作用和用量

食品	主要作用	建议用量(总量),%①	推荐的乳化剂③									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
面包,甜点	延迟芯子硬化,缩短打粉时间,提高吸水性	0.2～0.5	✓		✓		✓	✓				✓
无醇固体饮料	发泡剂	1.0～3.0									✓	
饼干类	保证质量,抗结晶作用	0.1～0.5	✓					✓				
蛋糕	保证容积、组织结构,提高储气性	1.5～2.5	✓	✓					✓			✓
蛋糕预混合粉	发泡剂;保证质量	5～10②	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓
乳脂糖,太妃糖	保证嚼性,防粘	0.5～1.0	✓	✓	✓		✓				✓	
咖啡增白剂	分散和乳化	0.4～1.0	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓
巧克力	保证质量,降低粘度,防止花白	0.2～0.5		✓	✓		✓					✓
胶姆糖	保证质量,防粘	0.2～1.0	✓	✓	✓				✓	✓		
巧克力乳	产生光泽和推迟光泽的消失	0.8		✓								
糖果涂层	降低包糖衣时间,改善蔗糖结晶	0.2										✓
面条	保鲜,保证挤压和质量	0.5	✓	✓			✓	✓			✓	
脱水马铃薯	提高复水能力,保证可口性	0.5～1.0	✓					✓				
通心面	保证质量	0.5	✓									
海鲜酱制品	爽滑剂	0.1～1.0	✓	✓	✓		✓					✓
鱼香肠	保证质量	0.1～0.5	✓		✓							✓
冷冻鱼糕	保证质量	0.1～0.2	✓	✓								✓
速溶食品	保证质量	0.5～3	✓	✓	✓		✓					✓
豆腐	消泡和保证质量	0.5～0.8	✓		✓							
唐纳子(蛋糕型)	保证容积,组织和保存期	8～10②	✓	✓			✓	✓		✓		✓
唐纳子(酵母发酵型)	有利脂肪吸附,推迟硬化,保证外观	10～14②	✓			✓		✓				✓
膳食营养补充剂	乳化稳定	0.1～0.2									✓	✓
香精	保证分散性或溶解性	2以上	✓	✓			✓				✓	✓
冰淇淋	凝聚剂;保证干燥和膨胀率	0.2～0.3	✓		✓					✓		✓
涂釉和充填	保证组织、容积和稳定性	1～4②	✓	✓			✓	✓				✓
起酥油	乳化和保鲜	0.2～0.6	✓			✓	✓		✓	✓	✓	✓
人造奶油	乳化稳定和可口性	0.5～5.0	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓
调味品	O/W乳化剂	0.1～0.5			✓						✓	✓
花生白脱	防止脂肪析出和提高可口性	0.5～2.5	✓									
宠畜食物	延迟硬化;挤压助剂;防止碎裂和粘结	1～2.5	✓									
醋渍品	香味分散	0.05					✓				✓	✓
加工食品消泡	消泡剂	0.02～0.05	✓									✓
食盐	控制结晶大小	100mg/kg										✓
无乳或低乳冰淇淋	提高发泡能力,口感光滑,保证质量	0.05～0.1									✓	✓
淀粉软糖	阻滞淀粉结晶	0.25～0.5	✓									
糖浆	提高稳定性	0.05										✓
发泡顶端料	充气,干燥,保证骨架和组织	0.4～1.0	✓	✓	✓		✓		✓	✓	✓	✓
酵母	复水剂,保证保存期,消泡			✓								
馒头	可口,保证质量	0.5～2	✓		✓		✓		✓			
谷类制品	络合淀粉,降低粘结和结块	2～4	✓									
婴儿配方食品	乳化,保证骨架	0.1～0.4				✓						
涂抹食品	保证乳化的稳定性和持水能力	1～5③	✓									
小牛乳代用品	乳化稳定和可口	0.2～0.5②	✓	✓								✓

① 此仅建议用量，应视各国法规而定。

② 油酥量的%率。

③ 1. 单双甘油酯；2. 山梨醇酐酯类；3. 蔗糖酯；4. 单硬脂酸丙二醇酯或脂肪酸甘油和丙二醇混合酯；5. 卵磷脂；6. 硬脂酰乳酸钠或硬脂酰乳酸钙；7. 醋酸、柠檬酸、乳酸和酒石酸的脂肪酸单甘油酯类；8. 二乙酰酒石酸单、双甘油酯；9. 聚甘油酯类；10. 聚山梨酸酯类。

表52 部分乳化剂用于面包生产中的效果比较

乳化剂	用量（以小麦粉计），%	比容 mL/g	经一定时间后的可压缩性，g		
			24h	96h	168h
对照	0	6.05	130	227	275
蒸馏单甘油酯	0.375	6.04	111	207	248
硬脂酰乳酸钠（SSL）	0.375	6.85	60	124	171
普通单甘油酯和SSL	0.375	6.18	120	186	220
蒸馏单甘油酯和SSL	0.5	7.25	53	100	145
硬脂酰乳酸钙（CSL）	0.375	6.7	66	121	162
二乙酰酒石酸单甘油酯	0.6	6.53	69	108	162
卵磷脂	1	6.51	81	139	191

24种（其中有4种为食用胶），美国58种，日本19种，FAO/WHO制订有标准的34种。食用乳化剂的世界总需求量约250kt，美国1990年，各种乳化剂的总耗用量约150kt，日本为14.3kt。

世界上消费量最大的乳化剂有5类：其中最多的是脂肪酸甘油酯，约占总量的53%（1990年美国消费量约100kt，日本约7.5kt，中国约3.5kt）。其他为蔗糖酯和脂肪酸山梨糖醇酯约各占10%，脂肪酸丙二醇酯约占6%，卵磷脂约占20%。

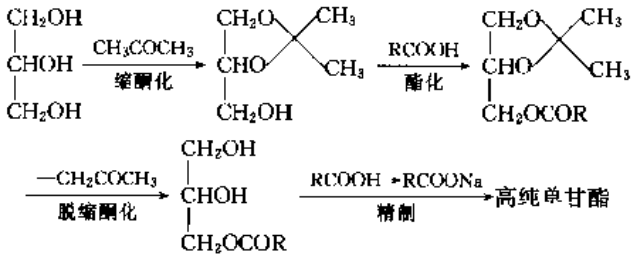
乳化剂的最大市场在国外是面包工业，1990年耗用量约63.5kt，其中近50%为单甘油脂。大豆卵磷脂的世界产量约100kt，美国1987年产量为42.4kt。据中国1989年油料加工的统计，卵磷脂的潜在产量可达132.5kt，其中大豆卵磷脂占46.6kt。

90年代以来，以甘油酯为主体的系列产品得到不断发展。如亲水性很强的乙氧基单甘酯，专用于面包面团的调节。单甘酯的二乙酰基酒石酸酯，具有很大的亲水性。柠檬酸单甘酯在人造奶油中有良好的亲和性。各种聚甘油酯具有宽范围的HLB值（见表46），其耐酸、耐热、乳化稳定性优于蔗糖酯，可广泛用于各种酸乳、酸奶油、酸性饮料，蛋黄酱等中，具有乳化、增溶、分散、稳定、增稠、消泡等不等用途。美国生产约2000t，日本约600t。

蔗糖酯亲水性强，适用于O/W型乳浊体，广泛适用于含脂量低于10%，小麦粉量高于60%的面食制品，可延长老化时间，增加持水能力，提高成型性，提高面包的弹性或饼干的松脆度及蛋糕的多孔松软感和奶油状口感、但工艺复杂、成本较高。

缩合磷酸盐是一种聚合电介质，能吸附于胶体粒子表面，其阳离子可与脂肪酸皂化，阴离子可与酪蛋白结合，从而使每个脂肪球包覆一层蛋白质膜，以防止脂肪球的聚集，同时具有乳化性能。如乳、肉中的蛋白质可被焦磷酸盐或三聚磷酸盐所溶解，生成外圈由磷酸盐保护的脂肪小球，提高了脂肪的乳化能力，同样的可稳定牛奶的蛋白质，防止发生胶凝分层。

单（硬脂酸）甘油酯的生产习惯上均用直接酯化或酯交换法，单脂含量低，石明孝[72]等于1993年研究出缩酮化羟基保护酯化法，可制得单酯含量达88%～95%的高单甘酯，而不必采用复杂的分子蒸馏法，且工艺和设备简单，原料易得，得率高达95%。其反应原理为：



李远志等[73]用蔗糖酯与酪蛋白及其他有机物复合生产“蔗糖酯复合添加剂”，用于烤烟型卷烟，用以代替糖，丙二醇，甘油等卷烟的焦油源，可使卷烟的产焦油量降低2～4mg/支，目前中国焦油量平均20mg/支，美国1982年焦油量小于12mg/支的卷烟已占市场56.8%。

10.2. 增稠剂

增稠剂是一类能提高食品粘度或形成凝胶的食品添加剂。在加工食品中可起到提供稠性、粘度、粘附力、凝胶形成能力、硬度、脆性、紧密度、稳定乳化和悬浊体等作用，使食品获得所需各种形状和硬、软、脆、粘、稠等各种口感常称作增粘剂、胶凝剂、乳化稳定剂等，因都属视水性高分子化合物，可水化而形成高粘度的均相液，故亦称水溶胶、亲水胶体或食用胶。

增稠剂一般应具有以下特性。

（1）水溶性，在水中有一定溶解度。

（2）在水中强烈溶胀，在一定温度范围内能迅速溶解或糊化。

（3）水溶液有较大粘度，具有非牛顿流体的性质。

（4）在一定条件下可形成凝胶和薄膜。

增稠剂因增加粘度而使乳化液得以稳定，但它们的单个分子并不同时具有乳化剂所特有的亲水、亲油性，因此，增稠剂不是真正的乳化剂。

增稠剂共约有40余种。分天然和合成（包括改性）两类。天然的大都是一些多糖、如阿拉伯胶、瓜尔豆胶、果胶、卡拉胶、印度树胶、刺梧桐胶、罗望子胶、他拉胶、黄芪胶、海藻胶、淀粉、琼脂、槐豆胶、黄原胶等，部分是蛋白质结构，如明胶、干酪素。合成品主要有各种改性淀粉、改性纤维素、聚丙烯酸钠、海藻酸丙二醇酯等。

1993年各种增稠剂的世界年耗用量约250kt，总销售额约25亿美元。据1986年对部分增稠剂的统计，其年耗用量和递增情况见表53。

10.2.1. 特点和进展

各种增稠剂在食品中的作用和参考用量见表54。

表 53　1986 年世界主要食用增稠剂的耗用量和年递增率

增稠剂	1986 年耗用量,t	年递增率,%
高甲氧基果胶	12000	2～3
低甲氧基果胶	5000	7～8
卡拉胶	14000	2～3
琼脂	6000	2～3
海藻酸类	6000	2～3
海藻酸丙二醇酯	2000	0.1
CMC	7000	2～3
槐豆胶	6000	变化不定
瓜尔豆胶	33000(1992)	2～3
黄原胶	20000(1992)	5～6
明胶	40000(总量 200k)	1～2
阿拉伯胶	20000	变化不定
变性淀粉	(总量 2400k)	

表 54　各种增稠剂在食品中的作用和用量

增稠剂	食　品	作　用	用量,%
果胶	果酱,果冻,蜜饯	胶凝,增稠	0.1～1.0
	焙烤馅料,沙司	胶凝,增稠	0.5～1.5
	水果制品	增稠,稳定	0.1～1.0
	果汁饮料,沙司	增稠,稳定	0.01～0.5
	糖果	胶凝,增稠	0.5～2.5
	乳制品	稳定,胶凝	0.1～1.0
卡拉胶	冰淇淋	稳定	0.01～0.03
	巧克力乳	稳定	0.01～0.03
	果酱饼和布丁	胶凝,增稠	0.1～0.5
	液态咖啡增白剂	增稠	0.1～0.2
	低热量果酱	胶凝,增稠	0.8～1.2
	凝胶甜点	胶凝	0.6～1.1
	酸味涂层	胶凝	0.8～1.0
	肉类涂层	胶凝,保水	0.3～0.5
	辣椒酱	胶凝	1.5～3.0
	色拉调料	稳定	0.3～0.6
琼脂	涂层	胶凝	0.1～0.3
	糖果	胶凝	0.3～1.8
	肉制品	胶凝	0.5～2.0
	乳制品	胶凝	0.05～0.9
海藻酸类	冰淇淋	稳定	0.1～0.5
	涂层	胶凝	0.1～0.5
	顶端料	胶凝	0.3～0.5
	色拉调料	稳定	0.2～0.5
	啤酒	稳定	0.004～0.008
	水果饮料	稳定	0.1～0.3
	组合食品	胶凝	0.6～1.0
	仿制水果	胶凝	0.8～1.0
CMC	冰淇淋	稳定,增稠	0.1～0.3
	波纹花饰制品	增稠	0.1～0.4
	酸性乳	稳定	0.1～0.2
	蛋糕预配料	保湿	0.2～0.4
CMC	涂层	保水,增稠	0.1～0.2
	糊料	稳定,增稠	0.2～0.4
	固体混合饮料	增稠	0.1～0.3
	糖浆料	增稠	0.2～0.6
槐豆胶	冰淇淋	稳定	0.2～0.3
	稀奶油干酪	水分控制,增稠	0.3～0.6
	带果块的果冻	胶凝,持水(一般与卡拉胶合用)	0.3～0.6
瓜尔豆胶	冰淇淋	稳定	0.2～0.3
	"农家干酪"	增稠	0.3～0.6
	熔融干酪	持水	0.2～0.4
	蛋糕预混合粉	增稠	0.1～0.2
黄原胶	焙烤馅料	胶凝,增稠	0.1～0.3
	罐头	控制粘度	0.1～0.3
	果汁饮料	悬浮稳定增加口感	0.02～0.2
	汤料,沙司,浇汁	改善组织,提供实体感	0.05～0.5
	稀奶油干酪	胶凝	0.1～0.2
	方便食品	提供冷热水溶解性	0.05～0.2
	焙烤食品	持水,提高持水力改善组织	0.1～0.4
	冷饮	控制结晶,提供奶油性物质	0.05～0.2
	沙拉调味料	稳定,易倾注,粘附	0.1～0.5
	糖果	稳定加工度	0.1～0.4
	乳制品	抑制脱水收缩,稳定乳化	0.05～0.2
	肉制品	持水,抑制脱水收缩	0.2～0.5
明胶	酸乳	胶凝	0.3～1.0
	凝胶甜点	胶凝	4～6
	糖果	胶凝	3～10
	肉制品	胶凝	1～5
	奶油冻	稳定	1～3
阿拉伯胶	定香	胶凝	80～90
	糖果	稳定剂	10～60
	乳化香精	稳定,乳化	10～30

(1) 果胶　一种由 D-半乳糖醛酸为重复单位的直链状多糖聚合体。未酯化的称果胶酸，酯化度在 50%以上的称高酯果胶，因酯化基为甲氧基，故亦称高甲氧基果胶；酯化度低于 50%的称低酯果胶，或低甲氧基果胶；部分甲氧基由酰胺基取代者，称酰胺化果胶，因酰胺基的取代度均不超过 50%，故酰胺化果胶亦属低酯果胶。以上这些统称为"果胶物质"或果胶。

果胶是一种良好的胶凝剂，而高酯果胶则可用作增

稠和稳定剂。因此，胶凝性能对果胶的应用十分重要。其中包括凝结速度和凝胶强度。高酯果胶的凝结速度与其酯化度直接有关，酯化度愈高，凝结速度也愈快，有速凝型、中速凝型、慢凝型等品种，但均需在可溶性糖（如蔗糖）≥60%，pH 2.6～3.4范围内方能形成非可逆性的凝胶。低酯果胶（包括酰胺化果胶）则不受糖、酸含量的影响，但需与Ca^{2+}、Mg^{2+}等二价金属离子交联后才能形成可逆性的凝胶。

果胶的另一种重要性能是它的凝胶强度，或称胶凝度，这直接决定着它的使用效果和用量。高酯果胶凝胶强度的国际标准为150（级），即1kg果胶能与150kg蔗糖混合后能达到标准强度，低酯果胶的标准为100（级）。这与所用的原料、加工方法、分子量多寡等都直接有关。

生产果胶的原料，以柠檬果皮最好，凝胶强度可达350级，常用的有各种柑桔皮、苹果渣，向日葵盘和秆、甜菜等。陈顺伟等[74]从马鞭草科的豆腐柴（*Prémna microphylla*）的干叶中提取高酯果胶，酯化度73%～75%，凝胶强度165。经脱酯、酰胺化后可得酯化度36.7%，酰胺化度21.05%、凝胶强度116的低酯果胶，得率可达10%～15%。

低酯果胶不像高酯果胶那样，必须有60%的糖才能凝结，而只需二价金属离子，因此在低糖、低热量食品需要量大幅度增加的趋势下，1985～1994年间的年递增率高达7%～8%，而高酯果胶则变动不大。从目前的情况来看，全球果胶供大于求，故从1992年初以来，价格不断下降，如高酯果胶1992年6月为2.2～2.4美元/kg，1993年6月降至1.7～2.0美元/kg。低酯果胶从2.85～3.2降至2.6～3.0美元/kg。美国唯一的一家位于佛罗里达的Hercules果胶厂已于1992年6月停产。

（2）黄原胶　自1963年由美国Kelco公司生产以来，由于各方面的优越性能，发展十分迅速，1986年产量约4kt，至1992年的世界总产量已达20kt，并以6%左右的年递增率上升，1992年6月的市价为2.40～2.44美元/kg。美国ADM公司1993年在伊利诺斯建一年产近10kt（20000klb）的工厂。中国于1987年开始生产，1992年实际产量约600t[75]。

黄原胶易溶于热水和冷水，即使浓度低于0.01%，仍成为粘度很高的溶液，如与瓜尔豆胶配合，则更能增加粘度。黄原胶的粘性悬浮液呈假塑性，有显著的剪切和触变变稀能力，故用以生产布丁饮料之类时，在口中可因咀嚼而变稀，并很好地释出所包裹的风味。故在美国用于布丁类制品的黄原胶消耗量约占总耗用量的60%。pH对黄原胶的影响很小，在6～9范围内粘度基本不变。与大多数食用酸和盐均有很好的相溶性。与槐豆胶一起能形成热可逆性凝胶。

（3）海藻胶　确切地说，凡由海藻制得的胶均可称为海藻胶，包括琼脂、海藻酸及其盐类、卡拉胶和红藻胶（furcellaran），但因习惯上已将由海带、巨藻等褐藻制得的胶，称作海藻酸（及其钠、钾、钙、铵盐），故也有将海藻酸（及其盐）统称为海藻胶（alginate）。

除2价以上阳离子的海藻酸（盐）（如海藻酸钙）不溶于水外，余均可溶于水，作为商品，最重要的是海藻酸钠。海藻酸盐一是利用其在水溶液的粘性，一是利用其胶凝性。其粘性取决于分子结构中所含D-吡喃甘露糖醛酸单位（M）和L-吡喃古洛糖醛酸单位（G）之比，这因原料不同而有差异，同时也取决于其分子量和溶液中所存在的电解质。此外其粘度因温度上升而降低，在pH 4～10范围内，其粘度是稳定的，但当pH低于3时可形成凝胶，当有钙离子等存在时在室温下亦能成为凝胶，其凝胶强度取决于浓度、Ca^{2+}量、pH和温度，可获得从柔软至刚性各种凝胶体。

中国规定（1988）海藻酸钠可用于各类食品，限量30～50g/kg。

海藻酸钠在各种食品中的主要作用和参考用量见表55。

表55　海藻酸钠的主要作用和参考用量

食　品	主要作用	参考用量%	FDA限量,%
调味品	增稠,组织改进		1.00
橄榄填馅用多香果条	增稠,组织改进		6.00
蜜饯和糖霜	稳定,增稠		0.30
凝胶和布丁	固化剂		4.00
硬糖	稳定,增稠		10.00
水果加工品和果汁	成型助剂	0.5～0.3	2.00
其他食品	乳化,固化,加工助剂,稳定,增稠,表面活性		1.00
面条,通心面,粉条	水合性,组织增强,耐煮,爽口	0.1～0.3	
糯米纸	提高强度,透明度和光泽,耐折	0.50	
面包,糕点,方便食品	增容,水合,组织改良	0.1～0.6	
啤酒,酒类	提高气泡挂杯和泡沫时间,酒液澄清,缩短发酵时间	50～200 cm^3/m^3	
冷饮制品	增稠,稳定	0.5～0.8	

（4）卡拉胶　作为增稠、胶凝和稳定剂，已广泛应用于冰淇淋、甜点、调料、酱类和布丁等方面（见表54）。尤其是在美国麦当劳公司用于汉堡包牛肉饼馅的粘合保水剂之后，在肉制品领域中展现很大的前途，用量大增。它可以保持较多的水分而使肉饼柔嫩，用于西式火腿则

口感好，富弹性。美国农业部食品局已于1992年批准可用于肉食品中作为粘合剂。此外，在以豆代乳方面，卡拉胶也起到了良好的胶凝和稳定作用，无论是豆制的冰淇淋、豆奶、豆酸乳，还是豆（代乳）布丁，在味觉、视觉和触觉方面，都能与奶制品相似。卡拉胶在美国的耗用量约3000～3500t/a。在国际市场上，卡拉胶的粗制品和精制品之间的价格相差很大，如用于宠畜食品的约为0.7美元/kg，乳制品用的粗品为1.25美元/kg，精品约2.0美元/kg，肉制品用的精品则为3.2美元/kg，相差4～5倍。粗品的最大缺点是灰分高，胶体不透明，冷溶性差。

（5）改性淀粉　各种天然淀粉（如小麦淀粉、玉米淀粉及菱粉、藕粉）用作烹饪用芡等已有悠久历史，但在工业生产中，很难适应于酸性、冷冻、食盐等要求，因此需通过各种途径进行改性，以提高或降低粘度，提高淀粉糊的抗热、抗酸、抗剪切和冷冻稳定性，改进色泽、沉凝性和胶粘性。各种改性淀粉的特征见表56。

表56　改性淀粉的方法和特性

名　称	处理方法	基本特性
预凝淀粉（α-淀粉）	直接干热	易溶于冷水，良好的增稠，稳定性
糊精	与盐酸或磷酸处理	用于糖果，冷冻甜食；可预防淀粉结晶
酸处理淀粉	用盐酸，磷酸或硫酸处理	易于溶解，降低粘度，可形成高强度凝胶；用于软糖，胶冻制品及代脂品配料
碱处理淀粉	用氢氧化钠或氢氧化钾处理	易溶解，粘度下降，用于汤料等
漂白淀粉	用过氧乙酸，过氧化氢，次氯酸钠，二氧化硫，亚硫酸盐，高锰酸钾或过硫酸铵处理	提高白度，基本性能不变
氧化淀粉	用次氯酸钠处理	糊化温度低，透明性好，性能稳定。用作淀粉果冻，冷菜增稠等
磷酸单淀粉	用磷酸，磷酸钠或钾，三聚磷酸钠酯化	易糊化，粘度增高，透明度好，可在冷水中膨润，不易回生；作为汤类，调味品，布丁等增稠剂
磷酸双淀粉	用三偏磷酸钠或磷酰氯酯化	对冷热稳定性好，用于冷冻牛乳甜食
磷酸化二淀粉磷酸酯	联合处理磷酸单淀粉，磷酸双淀粉或醋酸淀粉	对冷热稳定性好，用于冰淇淋，果冻等
乙酰化二淀粉磷酸酯（交联淀粉）	由三偏磷酸钠，三氯氧磷与醋酸酐或醋酸乙烯联合酯化	粘度稳定，耐热，耐酸，耐碱；抗剪切力，用作色拉调味汁，汤类罐头，午餐肉，果酱，婴儿食品，布丁等增稠剂
醋酸淀粉（酯化淀粉）	由醋酐酯化或醋酸乙烯酯化	糊化温度低，冷后不形成凝胶，透明度好，用作冷冻水果馅，肉汁馅，可低温保存
羟丙基淀粉	在氢氧化钠存在下，与环氧丙烷酯化	糊的稳定性、透明度、冻融稳定性、耐酸碱性、耐剪切性大大提高，可与蔗糖等混合制成布丁，不易分层，用于冰淇淋，汤料，果冻，午餐肉等
羟丙基二淀粉磷酸酯	由三偏磷酸钠或磷酰氯与氧化丙烯伴同酯化	用于冰淇淋，果冻，方便面，固体饮料等，稳定性好
辛烯基琥珀酸淀粉钠	由辛烯基琥珀酸酐酯化	与交联淀粉相似
羧甲基淀粉（醚化淀粉）	在碱性条件下，与一氯醋酸反应而得	于冷水中能膨润，粘度高，在碱性和弱酸中稳定，透明度好，冻融稳定性好，用作冰淇淋乳化稳定剂，面包防老剂等

黎碧娜[27]用木薯淀粉经轻度氧化和磷酸化等工艺制得一种氧化磷酸淀粉，与磷酸淀粉相比，白度高，能在冷水中搅拌糊化，糊的冻融稳定性好，析水率低，初粘度大，适用于冷冻食品和方便食品的增稠剂。

美国NSC公司生产两种改性淀粉，称“BE纯胶”和“纯胶1773”，用于稳定油性香料和乳浊香精，功能与阿拉伯胶相同，而价格较低，已广泛用于饮料工业，中国亦有进口。

（6）环糊精（CD）　一类环状低聚物的同系物，一般由6、7、8个葡萄糖分子以α1，4键结合而成，分别称α-、β-、γ-环糊精。环合分子中有空洞，空洞内为疏水性，外侧为亲水性，空洞内可包入各种疏水性油性物质，而仍保持整体环糊精的水溶性。其包结力以β-型为强，无毒性，便于工业化生产等优点而最为实用。但在水中的溶解度很低（1.85%），空洞直径太小（0.5～1.0nm），难以包接某些大分子化合物。因此目前开发由9个以上葡萄糖环的环糊精，称“大环状环糊精”，已开发的有9个和13个葡萄糖基的，此外还开发了支键环糊精，每个分枝另有1～3个葡萄糖基，溶解度可增至162%以上，并能包接硬脂酸、亚麻酸、桂醛、丁香酚、桔油、BHA等

非水溶性物质[76]。也有的用碘甲烷、环氧丙烷、硫酸二甲酯等进行修饰，修饰后的水溶性、包结力、包结速度均可大为提高。另有一种修饰后可使一端封闭，以进一步提高包结能力。

11. 分离剂

11.1. 抗结剂

抗结剂是防止粉状或晶状食品聚集、结块，以保持其自由流动的一类添加剂。它们往往能吸收过量的水分，涂覆在颗粒表面后能排斥水分或提供水不溶性的物质。

抗结剂的基本特点是颗粒细小(2～9μm)、表面积大(310～675m²/g)、比容高(80～465kg/m³)。有的是微小多孔性，以利用其高度的孔隙率吸附导致结块的水分(如胶体二氧化硅能吸附其本身重量3倍的液体)。主要用于涂敷用蔗糖粉、葡萄糖粉、发酵粉、餐桌用食盐、汤粉和汤块。也可用于奶粉、可可粉、加糖可可粉、奶油粉等，使之成为自由流动的固体。

常用的食用抗结剂有二氧化硅、硅酸钙、硬脂酸钙、微晶纤维素等10余种。中国目前允许使用的仅亚铁氰化钾1种，用于食盐。

二氧化硅最早为美国所采用，现各国已普遍应用。精制的硅酸钙在吸收其本身重量2.5倍的液体后仍能保持分散，故常用作发酵粉(<5%)、食盐(<2%)等食品[77]。

抗结剂除能吸收水分外，尚能吸收油脂及其他非极性的有机化合物，如液体香料、油脂、维生素等，使之成为粉末状的产品，如粉末油脂之类。

由牛油制得的食品级长碳键脂肪酸的钙盐和镁盐，可用于脱水蔬菜、食盐、调味盐等。硬脂酸钙基本上不溶于水，但能很好地粘着颗粒，从而为颗粒提供了疏水的涂层。硬脂酸钙具有很高的比容(320.37kg/m³)和很大的表面积，作为抗结剂使用在经济上也是合理的。在压制片状糖果时，硬脂酸钙还能用作脱模剂。

其他食用抗结剂尚有硅铝酸钠、无水磷酸三钙、硅酸镁和碳酸镁等，它们在水中基本不溶，吸水能力各有不同，用量与其他抗结剂相似。如硅铝酸钠在糖精中的用量约为1%。微晶纤维素则能防止切碎的干酪重新粘合成块。

11.2. 澄清剂

果汁、啤酒和葡萄酒等饮料，长期贮存后可发生混浊或沉淀，并可发生氧化变质。这往往与天然存在的酚类化合物有关。当其中的蛋白质和果胶物质与多酚类化合物长时间共存时，就会产生混浊的胶体，乃至发生沉淀。因此需用各种澄清剂和吸附剂以除去这些多酚类化合物。

助滤剂硅藻土可用来部分地除去加工初期所产生的混浊。膨润土是一种复杂的水合硅酸钠钾铝盐，在水相中，它是不溶性的片状小颗粒，粒径1至数百μm，容重0.032～0.112g/mL，表面积750m²/g，能吸附蛋白质，由蛋白质的正电荷与膨润土的(硅酸盐)的负电荷相互吸引而产生吸附作用，而当膨润土的表面为所吸附的蛋白质所覆盖时，会再吸附某些酚类化合物。膨润土可用于防止葡萄酒中的蛋白质沉淀，当其用量达万分之0.5～1时，可使葡萄酒中的蛋白质含量以50～100mg/L降至10mg/L的稳定水平，而膨润土则可很快地形成致密而重的沉淀由过滤除去。

某些合成树脂，如聚酰胺、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙烯聚吡咯烷酮(PVPP)可用于防止葡萄酒的褐变和清除啤酒沉淀。PVP溶于水而PVPP不溶于水，为满足饮料中要求没有或几乎没有聚合物残留，现在一般宁愿采用不溶于水的高分子量交联型聚合物PVPP，每100桶啤酒加入2kg左右的PVPP，可完全控制由冷藏所引起的可逆性"冷藏混浊"，同时有选择性的清除掉多酚化合物，又不足以影响形成啤酒泡沫的蛋白质。

在饮料中，最常采用的蛋白质是明胶(有时也用鱼胶)。加入蛋白质，其酰胺基与单宁的酚类羟基通过氢键连接后能使明胶单宁的复合物聚集、沉淀，同时捕集和清除其他悬浮固体，从而达到澄清的目的。100L苹果汁中加入25g左右的明胶可使苹果汁澄清。如果果汁中多酚类化合物的含量偏低，则可外加0.005%～0.01%的单宁，以促进明胶的絮凝作用。

活性炭的活性很强，当它吸附那些能导致混浊的较大分子时，同时会吸附数量可观的分子较小的风味化合物和色素，因此不是首选的澄清剂。

夏文水[78]等研究了壳聚糖用于苹果汁的澄清，可使总酚含量由138～153mg/L降至84～89mg/L，蛋白质含量由0.782～1.423g/L降至0.447～0.796g/L，果胶由0.87～1.25g/L降至微量，使苹果汁的透明度大为增加。

12. 赋形剂

赋形剂是改善食品外观的一类添加剂，包括固化剂、发泡剂、被膜剂和填充剂。

12.1. 固化剂

固化剂亦称组织硬化剂。是使食品中胶体(果胶、蛋白质等)凝固为不溶性状态的添加剂。如利用各种钙盐(氯化钙、乳酸钙、柠檬酸钙、磷酸二氢钙等)使可溶性果胶酸成为凝胶状不溶性果胶酸钙的特性，以保持果蔬加工制品的脆度和硬度，可以使低酯果胶成为低糖果冻。在豆腐生产中，用盐卤、硫酸钙、葡萄糖酸-δ-内酯等蛋白质凝固剂，以达到固化的目的。在生产干布丁料时用乳糖醛酸钙使在成型时凝结固化。在泡菜生产中，加入酸性铝盐(如硫酸铝钠、硫酸铝钾)，可使酸黄瓜更脆、更坚硬，这是因为二价铝离子与果胶物质形成络合物所致。

12.2. 发泡剂

发泡剂亦称起泡剂，是一类能降低液体表面张力，具有良好成泡能力的物质。食品中的泡沫，是气泡分散在含有可溶性表面活性剂的连续液相或半固相分散体系中。这种分散体系可以是多种多样的，如打擦发泡的加糖蛋白、蛋糕、棉花糖、起泡奶油、顶端物料、裱花蛋糕、冰淇淋、啤酒泡沫、面包等等。有时是非常复杂的胶体体系。如冰淇淋中含有分散并成群的固体脂肪球所构成的乳状液，有分散的冰结晶所构成的悬浊液，有多糖凝胶，有糖和蛋白质的浓溶液，以及空气泡。在一般情况下，两个相邻的气泡之间的薄层由吸附的蛋白质膜所构成。泡沫的稳定性取决于低的界面张力、高粘度主体液相和牢固而有弹性的吸附蛋白膜。即必须在每一个气泡周围形成足够厚的、粘着的、有弹性的、连续的和空气不能渗透的蛋白质膜。从而形成稳定性良好的泡沫。具有良好发泡性质的蛋白质，包括蛋清蛋白质、血红蛋白、酪蛋白胶束、β-酪蛋白、小麦蛋白质（特别是谷蛋白）、大豆蛋白质和一些水解蛋白质。

12.3. 被膜剂

被膜剂可被覆于食品表面，起保质、保鲜或上光等作用。如用于果蔬表面，可抑制水分蒸发、调节呼吸作用、防止微生物侵袭，以保持新鲜度（往往与保鲜剂合用）。用于糖果等可防潮、防粘、赋于明亮光泽。常用的有蜂蜡、虫胶、液体石蜡、矿物脂、阿拉伯树胶、吗啉脂肪酸盐果蜡等。

12.4. 增容剂

增容剂或填充剂是一些有效物质（如甜味物质、色素）的稀释剂。如压片用的淀粉、乳糖之类。自 80 年代以来，由肥胖病和高血压等所导致的减肥食品（低热量食品）和代脂食品，日益受到重视和发展。

12.4.1. 代糖剂

减肥的手段很多，其中之一是降低营养性甜味剂的用量，用一些填充剂来代替一般所用的蔗糖，制造低糖低热食品，称为代糖剂，除采用非营养甜味剂及糖醇类低热量甜味剂之外（见 3.1. 甜味剂），目前用得比较普遍的是各类纤维素，包括膳食纤维、可溶性和非可溶性纤维，以及各种改性纤维素（包括改变质点大小）。

按美国 FDA 的标准，每餐应有 3g 以上的总膳食纤维（TDF）。

1980 年以后，市上出现了几种新的麦芽糊精，其中最适于做填充剂的是低密度麦芽糊精，其密度可低至 0.05g/mL。表 57 为 A. E. Staley Mfg Co. 的若干档次的麦芽糊精。

表 57　低密度麦芽糊精

密度，g/mL	葡萄糖当量值 DE
0.01～0.10	5
0.21～0.30	5
0.05～0.10	10
0.21～0.30	10
0.14～0.19	20

这类麦芽糊精非常适合于用常规附聚技术制造的产品，或用作空心球体的发泡剂，具有极高的分散性和溶解性。另外有一种 1990 年出现的新型麦芽糊精衍生物，可用马铃薯淀粉经酶解而得，商品名 Paselli SA-2，也可由大米粉为原料经耐高温 α-淀粉酶水解而得，可用作各种食品的填充基料，具有良好的加工性能。

聚葡萄糖是一种可广泛适用于各种加工的填充剂，包括低甜度低热量食品。它没有甜味，热量为蔗糖的四分之一，呈牛顿流体特性，熔点 130℃，冷却后呈硬玻璃状，但不是结晶，在冷冻甜食中有良好的脂肪似口感，在焙烤食品中有良好的疏松性，在非固体食品中有良好的保湿及水分稳定作用。但每天摄入量以 90g 为限，每次进食 15g 以上，应在商标上标明有缓泻作用。它在各种食品中降低热量及用量情况如表 58。

表 58　聚葡萄糖的用量及热量下降情况①

食　品	热量下降，%	用量，%（重量）
冰淇淋	50	15
焙烤制品	33	不定
速溶布丁	70	50
糖果	33	不定
酸乳		14
果酱		25

① Pfizer, Inc., USA.

12.4.2. 代脂剂

代脂剂是另一类用作脂肪的代用品，既要保持原有脂肪的口感，又要使其热量下降。目前用得比较多的是一类由各种淀粉的衍生物制成的，一类是基本上由蛋白质组成的，以及由脂肪酸酯化的聚丙三醇，都具有脂类的特点。由于这类制品多以商品名出现，具体组成等也属商业秘密。表 59 列出国外市场上所出现的一些代脂品。

13. 品质改进剂

品质改进剂（水分保持剂）亦称组织改进剂。是一类通过保水、粘结、增塑、稠化、增容及改善流变性能等作用以改进食品的组织结构和口感的一类添加剂。如使香肠、扎肉、鱼糜等肉类制品通过保水、吸湿等作用而提高弹性、嫩化、降低加工过程中的肉汁损失，提高成品率；使冷冻制品预防蛋白质的变性，减少解冻时肉汁的损失；

表59 代脂品概况

商品名	生产单位	主要基料
STA-SLIM™143	A. E. Staley Mfg Co.	马铃薯
N-OIL	A. E. Staley Mfg Co.	木薯
STA-MIST™515	A. E. Staley Mfg Co.	糯玉米
STA-MIST™7415	A. E. Staley Mfg Co.	糯玉米
PURITY GUM™BE	National Starch & Chem. Co.	糯玉米
Crystal Gum	National Starch & Chem. Co.	木薯
N-ZORBIT™	National Starch & Chem. Co.	木薯
N-FLATE	National Starch & Chem. Co.	淀粉/瓜尔豆胶
Instant N OIL	National Starch & Chem. Co.	木薯
Instant STA-SLIM™	National Starch & Chem. Co.	马铃薯
PURITY GUM539™	National Starch & Chem. Co.	糯玉米
Pasellii SA	Avebe America, Inc	马铃薯
Olestra	Proctor & Gamble	蔗糖聚酯(尚未批准)
Simplesse	Nutra Sweet	乳蛋白和/或鸡蛋白
Prolestra		蔗糖聚酯加蛋白质
Polysiloxanes		聚二甲基硅烷或聚苯甲基烷
乙氧基单甘酯		美国准用
烷氧基脂肪酸	ARCO	甘油，脂肪醇和脂肪酸与环氧乙烷或环氧丙烷的酯化物

使肉类罐头和奶粉、奶油粉、干酪、炼乳等含脂食品的脂肪乳化而保持质地均匀；使面包、蛋糕因保水、吸湿而避免表面干燥、组织细腻；或酱类和涂抹食品增稠，改善流变性能而提高口感；在豆类、果蔬罐头中稳定天然色素，保护食品光泽；使方便面易于复水；使冰淇淋不易溶化，外观“干燥”等作用。

常用的品质改进剂包括各种磷酸盐类；以及保水、保湿的甘油、山梨糖醇、三乙酸甘油酯等多羟醇类。

13.1. 磷酸盐类

缩合磷酸盐是亲水性很强的物质，可稳定食品中的水分。常用的是三聚磷酸盐与少量六偏磷酸盐的混合制剂。可用以调节肉类的pH值，使之偏离其等电点pH5.4，同时磷酸盐的络合作用可使肌肉蛋白的网状结构所释放的极性基团，使之无法与水相结合而提高其持水性。磷酸盐可提高肌肉的离子强度，有利于肌球蛋白的溶解，从而提高肉的持水性，并通过持水性的提高，以改善嫩度、口感、质地和产量。

各种磷酸盐在食品中的主要作用如下。

(1) 络合作用 可络合Cu^{2+}、Fe^{3+}等离子，抑制由它们引起的氧化、催化、变色、分解维生素C等作用，以达到延长贮藏时间，护色、降低水质硬度、软化果蔬表皮、缩短加热时间等。

(2) pH缓冲作用 调节口感。

(3) 乳化作用 防止蛋白质、脂肪分离，增加粘结性，改善混合物的组织结构，使组织柔软多汁。

(4) 防止蛋白质的变性 保持蛋白质持水作用。防止鱼、虾等蛋白质的液化，而当用6%～12%的聚磷酸盐浸渍鱼片、贝类和禽类时，可在组织表面发生增溶作用，烹饪时，在表面形成一层凝结的蛋白质，从而改善了水分的保持。

(5) 络合钙离子 使肌肉中的肌原纤维蛋白不致与钙相结合，从而使组织结构松弛。聚磷酸盐的阴离子能与蛋白质相结合，使肌动蛋白与肌球蛋白之间的交联断裂，从而造成肽键之间的静电排斥，使肌肉发生肿胀，如外部存在水分，它们就会被吸收并固定在松弛了的蛋白质网络中，从而提高生肉与熟肉的持水能力。

(6) 脂肪分散 在干酪生产中，磷酸盐（包括磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠和六偏磷酸钠，也包括柠檬酸三钾、柠檬酸三钠、酒石酸钠和酒石酸钾钠，常称为“乳化盐”）解离后所生成的阴离子，能与副络蛋白复合物上的钙相结合，并使之脱离副络蛋白，这就引起干酪蛋白质的极性与非极性区域的重排和暴露，因而有助于脂肪的分散，从而使干酪制品具有均匀、光滑的质构。此外，这些“乳化盐”的阴离子还参与构成蛋白质分子间的离子桥，因而使加工干酪中的脂夹杂在一个稳定的基质中。

(7) 防止乳脂与水相分离 在淡炼乳中添加磷酸三钠，可防止乳脂与水相的分离。在贮藏过程中由于磷酸盐（六偏磷酸钠、三聚磷酸钠）与钙镁的络合，可使蛋白质变性和增溶，从而防止凝胶的形成。

表60为磷酸盐在食品中的应用。

中国已拟准使用的磷酸盐共8种，总生产能力约6000t/a。

13.2. 多羟醇类

凡能自空气中吸收一定量水分的，都可用作保湿剂。多羟醇类都溶于水，有吸湿性，高浓度时有一定粘度。常用的有丙二醇、甘油（丙三醇）、山梨糖醇和甘露糖醇。这些物质的多羟基结构使它们具有与水结合的能力，从而在食品中起到保持湿度、降低水分活度、控制结晶、改善和保持食品的柔软度、改善脱水食品的复水性，同时有增加体积、控制粘度和质构的能力，也是风味物质的良好溶剂。用于面包、蛋糕可使组织细腻，防止淀粉回生老化，也用作果脯，蜜饯和裱花蛋糕的干燥防止剂，在糖果、甜点、肉类制品中有增塑作用。

多羟醇可使中等水分的食品保持稳定。中等水分食品含有水分15%～30%，无需冷藏而能防止微生物的变

表60　磷酸盐在食品中的应用

食　品	主要作用	所用磷酸盐	用　量
西式火腿，腊肉，冻牛肉	保水	三聚磷酸钠，六偏磷酸钠，焦磷酸钠	0.3%
香肠	便于加工，保水	酸式焦磷酸钠	0.5%
乳饮料	螯合，乳化	磷酸二氢钠，焦磷酸钠	GMP
酪乳	分散	焦磷酸钠	GMP
奶油	稳定	磷酸二氢钠，焦磷酸钠	GMP
炼乳	乳化，稳定	磷酸三钠，六偏磷酸钠，三聚磷酸钠，磷酸氢二钠	0.06%
家禽	保水	三聚磷酸钠，磷酸三钠	0.3%
鱼、虾、贝类	保水	三聚磷酸钠，磷酸三钠	6%～12%溶液浸渍
蟹肉和金枪鱼罐头	防止结晶形成	酸式焦磷酸钠	0.25%
油炸鸡调料蛋白粉	保水	磷酸二钠	0.02g/kg
面包、饼干、馒头	助酵剂	磷酸二氢钙	4g/kg
面包、苏打饼干	增加疏松度	焦磷酸二氢二钠	1～3g/kg
淀粉	增白	焦磷酸钠	0.025g/kg
发酵粉	助酵剂	磷酸二氢钠，磷酸氢二钠	GMP
		酸式焦磷酸钠	36%～40%
调味速溶咖啡	乳化	磷酸氢二钾	GMP
整蛋	外观新鲜	磷酸二氢钠	0.5%
蛋白	泡沫稳定	六偏磷酸钠	2.5%
果冻	缓冲作用	磷酸氢二钠，磷酸二氢钠	GMP
海藻酸类，琼脂	控制凝胶强度	磷酸氢二钾，焦磷酸钠	GMP
卡拉胶	控制凝胶强度	磷酸氢二钠，六偏磷酸钠，三聚磷酸钠	GMP
冰淇淋	保持干燥	磷酸二氢钠，焦磷酸钠，六偏磷酸钠	0.2%
果酱	保持柔软	磷酸	GMP
果胶提取	螯合作用	六偏磷酸钠	1.0%～2.5%
马铃薯	防止发黑	焦磷酸钠，酸式焦磷酸钠	GMP
蔬菜罐头	保持质地，增加柔软性	六偏磷酸钠	0.1%～0.4%

质腐败。不少食品，如果干、果酱、果冻、棉花糖、水果蛋糕、牛肉干等就是由于它们的中等水分特性而得以长期保存，它们都具有可塑的质构，且能直接食用。大部分中等水分食品的水分活度为0.70～0.85，那些含有保湿剂的中等水分食品的含水量约为16.7%。加入保湿剂后能与水结合并保持柔软可口的质构，这类保湿剂有丙三醇、葡萄糖、丙二醇和蔗糖，它们能有效地降低水分活度同时保持良好口感。

14. 胶姆糖基础剂

胶姆糖基础剂是赋于胶姆糖(泡泡糖、口香糖)成泡、增塑、耐咀嚼等作用的一类添加剂。它的基本要求是能长时间咀嚼而很少改变其柔韧性，并不致因降解而成为可溶性物质。

天然胶姆糖基础剂有各种树胶(糖胶树胶、小蜡烛树胶、达马树脂、马来乳胶、节路顿胶等)，合成的有各种合成橡胶(丁苯橡胶、丁基橡胶)和松香酯[松香甘油酯、氢化(或部分氢化)松香酯、歧化松香酯、聚合松香酯]，以及软化剂、填充剂、乳化剂等。

天然的各种树胶中的主要成分是天然橡胶，有低毒和气味，口感也差，故基本已被淘汰。

目前各发达国家几乎都采用合成的胶基。

中国过去一直采用聚醋酸乙烯酯，其特点是价廉，制造简单，但遇冷会硬化，遇天热和唾液后又过软等缺点，并有一定量的(<1%)挥发物产生。目前主要采用松香甘油酯(酯胶)，酯胶在咀嚼后略带苦味，因此往往通过歧化、聚合等手段进行改性，再与甘油酯化而成氢化(或部分氢化)松香甘油酯、歧化松香甘油酯、聚合松香甘油酯，可使品质得到明显改善，尤以氢化松香甘油酯的质量最好。

中国卫生部于1994年公布停止使用塑料胶基(聚丁烯、聚乙烯、聚异丁烯等)，因此使胶基向橡胶胶基单方面发展，其中酯胶的用量将有较大的增长。

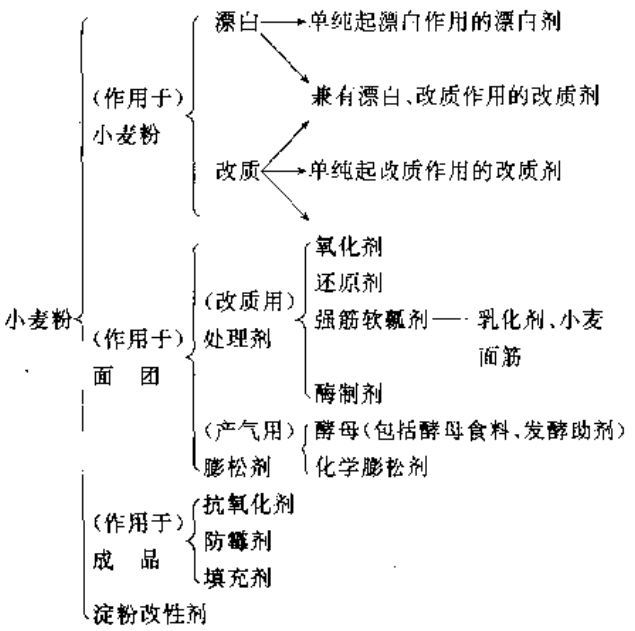
中国的松香资源很丰富，松香年产量达400kt，居世界第一位。氢化松香是松香的改性产品，年产量约2000t。氢化松香甘油酯具有良好的口感和抗氧化性，用作胶基可延长成品保质期，并保持柔软、细腻的口感，而由松香甘油酯制成的胶姆糖，经3～4个月后，会出现发苦。

各种胶基极少单独使用，以互补长短。如以酯胶为主(40%)，配以各种增塑剂(硬脂酸、脂肪酸甘油酯)、以及抗氧化剂(BHA，BHT)等组合而成。

15. 小麦粉处理剂和膨松剂

小麦粉是生产面包等焙烤食品及面条、通心面等面食制品的主要原料，为使提高这些制品的质量，需要采用各种各样的添加剂。这些添加剂的目的和作用不尽相同，因此出现了各种各样的名称，如“小麦处理剂”、“小麦粉改质剂”，“小麦漂白剂”等等，其实有时是指同一种物质，起着同一种目的，但更多的是起着交叉复杂的各种生化作用，因而也就有了各式各样的名称，如有以产品称的“面包改良剂”、“面包发酵剂”、“面包强筋剂”、“面包柔软剂”等等。表61可起到大致分类的作用。

表61 小麦粉处理剂的分类



15.1. 小麦粉处理剂

小麦粉处理剂亦称小麦粉改质剂，是对小麦粉起漂白和促进成熟作用的一类添加剂。主要是一些氧化剂。刚磨好的小麦粉因存在类胡萝卜素而呈浅黄色，还因存在蛋白分解酶而使调制成的面团发粘，贮气能力差，影响成品体积和口感，不能制成优良的面包等成品。因此小麦粉如不经处理，一般需放置2～3个月，通过空气中氧的作用而使色泽逐渐转白，并经受“后熟作用”以改变其焙烤性能。利用小麦粉改质剂的氧化漂白能力，大大缩短这一过程，可使类胡萝卜素中的共轭双键断裂成共轭度较低的无色化合物，同时抑制小麦粉中蛋白质分解酶的活性，并使面筋蛋白质中的巯基氧化而使面团性质得以改善。

一般所用的小麦粉改质剂可分为三类。

(1) 仅起漂白作用，对面团性质无关 如过氧化苯甲酰，过氧化苯甲酰一般在磨粉时加入小麦粉中，并往往与硫酸钙、碳酸镁、磷酸二钙、碳酸钙、磷酸铝钾之类稀释剂和稳定剂一起添加。它一般需若干小时后方能产生引发类胡萝卜素氧化所需要的自由基。加入量为小麦粉的0.015%～0.075%。

此外，大豆中所含的脂肪氧化酶能很好地激发类胡萝卜素自由基的氧化，因此在制作发酵膨松面团的小麦粉中加入少量的大豆粉已被普遍使用，它同时能大大改善面团的流变性质等良好的加工性能。

(2) 同时参与漂白和面团改良 如氯气、亚硝酰氯(NOCl)、二氧化氮和四氧化二氮。这类处理剂都是气态的强氧化剂，当与小麦粉接触时，立即发生作用。

(3) 仅参与面团改良的 这类处理剂一般并不在小麦制粉阶段而是在面团阶段起作用，因此亦称小麦粉改质剂或面团改质剂。如溴酸钾、碘酸钾、过氧化钙等。这一类氧化剂既可在面粉厂加入(10～40mg/kg)，但更多的是在调整面团时加入。

15.2. 面团质量改进剂

面团质量改进剂亦称面团调节剂，这是一类能改善面团性质从而提高面食制品(包括焙烤制品)质量的添加剂。包括氧化剂、还原剂、乳化剂、生物的和化学的膨松剂等等。

面团质量改进剂的最终目的，是使以小麦粉为主要原料的面食制品(包括焙烤、油炸、汽蒸等小麦粉制品)，具有如下作用。

(1) 良好的面筋网状结构 首先是面团的弹性、延伸性、成型性、粘附性等物理性质。

(2) 能产生CO_2 包括利用酵母繁殖过程中产生或利用化学膨松剂起化学反应而产生。

(3) 能保持住已产生的CO_2 最终产生具有良好的口感、松软度、体积、内部纹理、延迟老化(淀粉回生)速度等作用。

实际上，所有加入到焙烤制品中去的配料都会产生或多或少的影响，如小麦粉本身的质量(所含面筋的量和质)、所加的油脂、糖、乳化剂、乳制品、蛋制品等等无不对上述三点起着左右的作用。

从大体上来看，除小麦粉本身的质量之外，具有对面团和成品质量密切有关的各种添加剂，主要是氧化剂、还原剂、强筋软瓤剂、(多为乳化剂)，大致情况见表62。

此外尚有化学膨松剂：发酵用酸(柠檬酸)、葡萄糖酸-δ-内酯、碳酸氢铵、酒石酸氢钾、磷酸氢钠。

酵母食料：氯化铵、硫酸铵、铁等。

酶制剂：真菌蛋白酶、真菌淀粉酶、脂肪酶、磷酸脂肪酶A、谷胱甘肽分解酶(包括谷胱甘肽氧化酶、γ-谷氨酰基转移酶、半胱氨酰基-甘氨酸二肽酶等能分解谷胱甘肽的酶)。

发酵助剂：硫酸钙、碳酸钙、酪蛋白酸钙、麦芽、酪

表 62　用于焙烤食品的主要食品添加剂

类别	名　称	作用情况	FDA 限量 mg/kg
氧化剂	过氧化钙	反应迅速，湿态时反应，打粉时加入	75
	碘化钾	反应迅速，湿态时反应，打粉时加入	75
	偶氮甲酰胺	反应迅速，湿态时反应，打粉时加入	45
	抗坏血酸	反应中速，湿态时与小麦粉接触，打粉时加入	GMP
	包覆抗坏血酸	反应中速，加于小麦粉中，湿后反应	GMP
	碘酸钙	反应中速，湿态时反应，预混于小麦粉中	75
	溴酸钾	反应慢，加热酸化后反应	75
	溴酸钙	反应慢，加热酸化后反应	75
还原剂	L-半胱氨酸盐酸盐	反应迅速，湿态时反应，打粉时加入	GMP
	偏亚硫酸钠	反应迅速，湿态时反应，打粉时加入	GMP
	包覆抗坏血酸	反应中速，湿态时反应，打粉时加入	GMP
	真菌蛋白酶	反应慢，湿态低盐时	GMP
强筋软瓤剂（乳化剂）	硬脂酰乳酸钙（CSL）	一般用量（小麦粉计）0.25%～0.5%	0.5%
	硬脂酰乳酸钠（SSL）	一般用量（小麦粉计）0.25%～0.5%	0.5%
	乙氧基单双甘油酯	一般用量（小麦粉计）0.15%～0.4%	0.5%
	琥珀酰单双甘油酯	一般用量（小麦粉计）0.15%～0.4%	0.5%
	亚硫酸氢钠		
	卵磷脂		GMP
	小麦面筋		GMP
	二乙酰酒石酸单双甘油酯	一般用量（小麦粉计）0.25%～0.5%	GMP
	含水蒸馏单甘酯（25%）	一般用量（小麦粉计）1.0%～1.5%	GMP
	含水蒸馏单甘酯（50%）	一般用量（小麦粉计）0.5%～0.75%	GMP
	粉状蒸馏单甘酯（100%）	一般用量（小麦粉计）0.25%～0.5%	GMP
	普通单双甘油酯（42%）	一般用量（小麦粉计）0.4%～0.75%	GMP
	聚山梨醇酐酯 60	用于蛋糕　0.15%～0.4%	0.46%
	聚山梨醇酐酯 60	用于面包　0.15%～0.4%	0.5%
	聚山梨醇酐酯 65	用于蛋糕	0.32%
	硬脂酰富马酸钠		0.50%
	单硬脂酰山梨醇酐酯	用于蛋糕	0.61%
	单硬脂酰山梨醇酐酯	用于涂层	0.70%

蛋白酸钠。

防腐剂：丙酸、丙酸钙、山梨酸钾、双乙酸钠、丙酸钠、山梨酸。

乳化、稳定、增稠剂：除表 61 所列以外，也采用琼脂、槐豆胶、卡拉胶、纤维素胶、明胶、果胶、聚甘油酯、丙二醇单甘酯、海藻酸钠、玉米淀粉、蔗糖酯等亲水胶或稳定剂，以提高面团的持水能力，延迟老化和走味。0.1%的卡拉胶可使甜面团制品的质构松软。0.25%的羧甲基纤维素可使唐纳子在煎炸时显著减少油脂的吸附。

抗氧剂：BHT、BHA、PG、TBHQ 及助剂柠檬酸。

填充剂：聚葡萄糖。

氧化剂的加入能使小麦粉中蛋白质的—SH 基氧化成具有—S—S—基的网状结构，从而增强面筋，提高面团弹性和持气性，增大面包体积，改善面包组织。分反应速度快的、中等快的和慢的三大类，碘酸钾、过氧化钙和偶氮甲酰胺属快速型，在打粉时加入，美国有半数面包加入过氧化钙（加量 0.75%）。溴酸盐属缓慢型，在醒发时加入。

如氧化剂不足，则面团将是弱的、软的、粘性的、易延伸的，且机械加工困难，由此制成的面包，容积差、面包皮软、组织粗糙不平、易成碎屑、不均匀。但如氧化过度，可使面包心变得灰白，纹理不规则，体积减小。

还原剂除蛋白酶外，均为快速型，于打粉时与氧化剂同时加入，其作用是使面团柔软和保证其延展性，并可降低必要的打粉时间。

如还原剂不足，则面团密实、坚硬、皱缩、装模困难、易于撕开，由此制成的面包，容积小，断面和撕裂面粗糙，面包皮凹凸不平，可出现大的空洞。

强筋软瓤剂主要是各种乳化剂。能与直链淀粉形成复合体，在防止过度膨润的同时，提高糊化温度，改善面包的触感，适缓老化，并与面筋结合以提高耐混捏性。对面筋含量低的软质小麦粉，尚可加入面筋粉，以提高筋力等作用。也用于面条以减少断条率和防止水煮时易于糊化，提高咀嚼口感等作用。

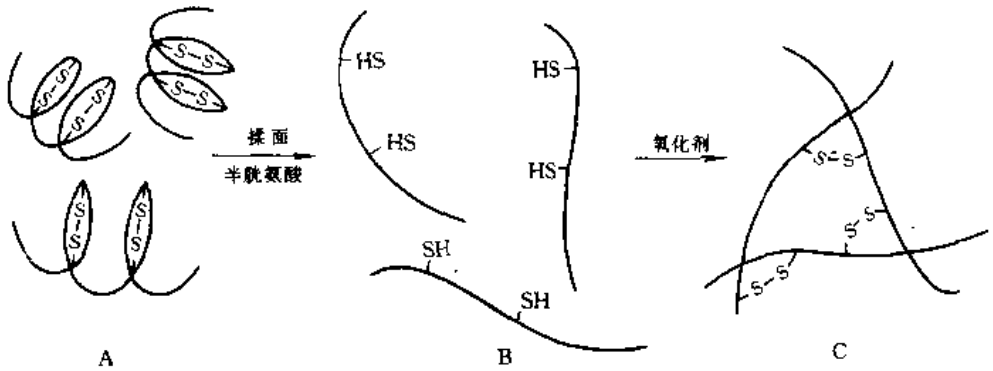


图 16 面团中网状结构的形成

焙烤食品分酵母发酵（如面包、硫打饼干）和化学膨松（如甜饼干）两大类。后者主要是用一些化学膨松剂，前者则主要依靠酵母繁殖时消耗糖类来产生 CO_2，以形成面包之类的多孔性组织从而产气、持气和获得膨松性能。此外，其反应产物（有机酸、醇、醛、酮等）能增强面包的香味。

酵母繁殖时需各种物质，统称为酵母食料，包括各种糖（麦芽糖、葡萄糖、蔗糖、转化糖等）所提供的碳源，由蛋白质水解产物（氨基酸、肽）以及硫酸铵等氮源，以及由磷酸氢二钾、硫酸镁等所提供的磷、钾、镁、硫、钙、铁等矿物质。同时硫酸铵等盐类对控制面团的 pH 值等也起着主要的作用。

小麦的胚乳中含有较多的 α-淀粉酶，麸皮中则含有较多的 β-淀粉酶，但活性尚不足以水解淀粉以满足酵母的繁殖之需，因此往往需要加入 α-淀粉酶（包括真菌的、细菌的及麦芽，用量为每 kg 面粉加 α-淀粉酶 130～160 单位），以加速焙烤制品（尤其是面包）的发酵速度，降低因发酵时间过长而导致各种发酵损失。

小麦粉中含有蛋白酶，在通常情况下处于非活动状态，如加入还原型谷胱甘肽、半胱氨酸、亚硫酸氢钠等等含 SH 基的化合物，就会使蛋白酶活化而使面筋分开，并降低弹性和韧缩变形，然后通过氧化剂形成网状结构（见图 16）。

图中 A 为小麦粉中面筋的螺旋结构，以—S—S— 键相联而处于稳定状态；B 为半胱氨酸之类的 SH 基团起还原作用使面筋的螺旋结构拉开并将—S—S—键打开，使面筋成一股一股地分开；C 为在氧化剂作用下使面筋中的—SH 基氧化而产生大量分子间的二硫键（—S—S—），这种交联使面筋蛋白质膜形成薄而坚韧的蛋白质三维空间网络，以包含气体使面团发松，提高延伸性能，并最终获得良好的制品。

在饼干中可加入胃蛋白酶、胰蛋白酶、木瓜蛋白酶等各种蛋白酶制剂，以降低面团弹性，增加塑性，避免饼干的收缩变形。

焙烤制品所用的主要酶类及作用见表 63。

表 63 焙烤制品所用酶类及作用

酶	来 源	作用对象	产 物	备 注
α-淀粉酶	小麦粉、麦芽（大麦、小麦、麦芽抽提物）	淀粉	可溶性淀粉和糊精	
	真菌性和细菌性酶制剂			用量130～260 单位/kg 小麦粉
β-淀粉酶	小麦粉、麦芽	糊精	麦芽糖	
转化酶	酵母	蔗糖	转化糖（葡萄糖、果糖）	
麦芽糖酶	酵母	麦芽糖	葡萄糖	
酿酶(zymase)	酵母	转化糖和葡萄糖	CO_2、醇和香味	
蛋白酶	小麦粉、真霉、酶制剂、细菌性酶制剂	蛋白质（面筋）	加速混合并保证面团的延展性	

15.3. 化学膨松剂

化学膨松剂的作用是当其与酸均匀地溶于水中后，可发生化学反应并产生 CO_2，如：

$$NaHCO_3+HX \longrightarrow NaX+CO_2\uparrow+H_2O$$

面团混合时，有空气混入，产生的 CO_2 可使小气泡均匀分布。由于 $NaHCO_3$ 之类膨松剂只有在与酸溶解后方能起反应，因此控制酸的溶解就可控制 CO_2 的产生。同时习惯上将它们分为碱性膨松剂和酸性膨松剂两类，前者提供 CO_2，后者提供反应时所需的 H^+。

碱性膨松剂亦称“膨松盐”，主要是碳酸盐和碳酸氢盐。它们的铵盐 [$(NH_4)_2CO_3$ 和 NH_4HCO_3] 在焙烤时都会直接分解而不需要酸。对需要低钠食品者，则可用 $KHCO_3$，尽管它由于吸湿性和苦味而不太受欢迎。

使用时，两者必须按反应需要进行平衡，如碱性剂过量会产生肥皂味，酸过多则会带来酸味，甚至还会有苦味。

酸性膨松剂亦称膨松酸，一般常用的有酒石酸氢钾、硫酸铝钾、葡萄糖酸-δ-内酯以及各种酸性磷酸盐（如酸性焦磷酸钠、磷酸铝钠、磷酸一钙、无水磷酸一钙、磷酸二钙等）。

焙烤食品的加工过程主要包括混合、醒发和焙烤（包括焙烤、油炸、汽蒸等加热手段）三部分。在这三个过程中，膨松作用都必须得到有效的控制，方能获得满意的产品。在混合阶段，由膨松酸与碳酸氢钠反应生成的 CO_2 气泡在水-油界面上形成发泡点。这些发泡点的数量和位置决定着产品最终的气孔数和位置，因为在醒发和烘烤阶段中，不会再有新的发泡点形成。醒发阶段不希望有膨松作用发生，因为醒发时间视品种而异，相差很大，故需控制其膨松作用的发生。在焙烤阶段则希望膨松作用重新发生。使原发泡点膨胀成最终的大气泡，从而获得必要的松软度。如这时膨松作用过快，可使 CO_2 外逸，太慢则气体的膨胀会使硬化外壳破裂，从而影响产品质量。因此对于整个膨松过程来说，希望在混合阶段能快速启动，在醒发时安全潜伏状态，烘烤时则重新完成膨松的全过程，此称之为“双动膨松”过程。

膨松酸的中和能力和中和性能并不相同，这可通过中和值（NV）和生面团反应速率（DRR）两项重要特性来判断。中和值是指可利用的酸度，即 100 份重量的发酵用酸能中和多少份碳酸氢钠的量，这与滴定酸度直接有关（见 6.1.）。可用于确定所需碳酸氢钠和发酵用酸的最佳配比。生面团反应速率则表示膨松作用的反应速度，是指生面团从混合到保持定型的 2～3min 内所释放出的 CO_2 占全过程中释放量（或全部可释放 CO_2 量）的百分率。这与各种酸的反应速率有关。如柠檬酸和一水磷酸钙很快，而酸式磷酸钠就很慢，有时间滞后性。为了获得理想的气体释放速度，常需采用多种复合膨松剂。有关各种常用膨松酸的有关性质见表 64。

化学膨松剂产生 CO_2 的速度可随着温度的提高而加速。如磷酸氢钠和酸式焦磷酸钠作用时，在 27℃时成品内所产生的 CO_2 约占全部可产生的 CO_2 的 16%，30℃时为 42%，49℃时为 63%，而 60℃时在不到 1min 时间内即全部释出。磷酸氢钙溶液在室温下呈偏碱性，不参与膨松过程，但当温度升至 60℃，却能产生氢离子，使膨松过程活化，因而它只适用于需长时间焙烤的蛋糕之类产品。

在实际使用中，为适应各种焙烤的需要，预先配制各种类型的发酵粉，如面包发酵粉，蛋糕发酵粉，馒头发酵粉等。实质上都是各种碱性和酸性膨胀剂的复配制品，当然也可以混入一定比例的乳化剂、氧化剂之类，甚至加入一定量的小麦粉后配成蛋糕预混合粉等等。

表 64　常用发酵用酸的性质

酸	分子式	中和值	与 $NaHCO_3$ 共存时释放 CO_2 的速度
硫酸铝钠	$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$	100	慢
二水合磷酸氢钙	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	33	无
一水合磷酸二氢钙	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	80～85	快
磷酸铝钠 1-3-8	$NaH_{14}Al_3(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$	100	慢
焦磷酸氢钠	$Na_2H_2P_2O_7$	72	慢
酒石酸氢钾	$KHC_4H_4O_6$	45～50	中等
葡萄糖酸-δ-内酯	$C_6H_{10}O_6$	45～55	慢

16. 酶制剂和酶活化剂

16.1. 酶 制 剂

酶是一类具有专一性生物催化能力的蛋白质。从生物体中提取的具有酶活力的酶制品，称酶制剂。主要用于食品加工，如回收副产品，制造新的食品；提高提取的速度和产量，改进风味和食品质量。属食品加工助剂类添加剂。

按生物化学的标准来衡量，食品加工中所用的酶制剂是一种粗制品，大多数酶制剂含有一种主要酶和其他的酶，如木瓜蛋白酶制剂，除木瓜蛋白酶外，尚含有木瓜凝乳蛋白酶、溶菌酶及纤维素酶等。

生产酶制剂的原料有动物性的、植物性的和微生物性的。以往常限于动物脏器（如取自小牛第四胃的含胃酶，由猪或牛胰腺提取的胰蛋白酶）和高等植物（如无花果蛋白质、菠萝蛋白酶等）。随着发酵工业的发展，近年来酶制剂的主要来源已为微生物所取代，其优点是不受季节、地区、数量等影响，种类多、繁殖快、质量稳定、成本低。随着微生物菌种突变技术的发展和生物工程的开发，酶制剂的种类和经济效益正在不断扩大，目前已知的酶制剂有近 100 种。常用的有 30 余种。

得自动植物的酶制剂一般不存在毒性问题。许多传统用于食品工业者（如酒、酱曲之类），如得自酵母、乳杆菌、乳酸链球菌、黑曲霉、米曲霉等属，和得自非致病菌（如大肠杆菌、枯草杆菌）者，一般也认为是安全的。为保证安全起见，FAO/WHO 在制订每种酶制剂的 ADI 值时，尚规定该酶制剂的来源，如只有得自米曲霉、黑曲霉、根霉、枯草杆菌和地衣形芽孢杆菌者，可作为食品加工用酶制剂。

1992 年中国共生产各种酶制剂 104.4kt，产值 2 亿元以上，生产企业 42 家。产品主要有糖化酶占 72.21%，蛋白酶占 14.33%。α-淀粉酶占 7.42%，此外有少量的固定化葡萄糖异构酶、果胶酶、脂肪酶、β-葡萄糖酶、纤维素酶等。1994 年无锡酶制剂厂与美国 Synder 公司合资，

建成亚洲最大的酶制剂厂，预计1995年产量可达50kt。丹麦Novo·Nordisu A/S公司与东北制药集团公司在大连合资建厂，总投资为1.35亿美元[79]。

中国的酶制剂工业近年来取得了明显的进步。这表现如下。

(1) 新的酶种不断开发 如耐高温α-淀粉酶、固定化葡萄糖异构酶、β-葡聚糖酶、低温碱性蛋白酶、纤维素酶、碱性蛋白酶等新产品，并已实现产业化，达到一定的生产规模。

(2) 生产水平的不断提高 通过对菌种不断的诱变选育，工艺优化，发酵水平稳定提高。如糖化酶的活力70年代仅1000IU/mL左右，后筛选出UV-11及变异株，使酶活力达到1000～15000IU/mL，高的超过20000IU/mL。

(3) 生产工艺的改革 过去传统的生产工艺是用硫酸铵盐析后喷雾干燥。80年代采用超滤浓缩等新技术，逐步采用有机溶剂沉淀，淀粉吸附或直接生产液体浓缩制剂，使酶制剂逐步由粗制酶向精制酶、由工业级向食品级、由固体酶制剂向液体酶制剂过渡，使产品接近国际水平。

(4) 装备水平的提高 如采用发酵过程的微机控制，发酵罐由5～20m³逐步扩大到30、50、80m³。在空气过滤、提炼精制、酶制剂固定化等方面，提高了整体装备水平。

(5) 应用领域不断扩大 如酒精浓醪发酵、双酶法制糖技术等。

按规定，酶制剂除活性成分外，尚可有载体、溶剂、防腐剂、抗氧化剂和便于使用所加的其他成分。

按FAO/WHO (1984) 和FCC (1981) 的规定，所有食品级酶制剂的通用质量指标见表65。

表65 食品级酶制剂通用质量指标

项 目	指 标
酶活力，%（标值）	85～115
砷，mg/kg	≤40
铅，mg/kg	≤10
杂菌总数，g	$\leqslant 5\times10^4$
沙门氏菌，$25g^{-1}$	阴性
黄曲霉毒素B_1、棕曲霉毒素A、杂色曲霉素、T-2毒素或玉米烯酮（对于由真菌制得的酶制剂）	不得检出

16.1.1. 食品用酶制剂的主要品种和性质

从表66中可以看出，对食品工业有用的酶的总数是十分有限的，而已被研究过的酶数以千计。在食品用酶制剂中，占压倒多数的是水解酶类，主要是碳水化合物酶，其次是蛋白酶和脂酶，氧化还原酶只有少数几种，而异构酶只有一种。

表66 食品加工用酶主要性质

种 类	来 源	最适pH	最适温度，℃	其 他
碳水化合物酶				
α-淀粉酶	谷类	5～6	50	钙离子能激活，受氧化剂抑制
	胰脏	6.0～7.0	40～50	钙离子能提高热稳定性
	黑曲霉	5	55	钙离子能提高活性
	米曲霉	4.8～5.8	45～55	
	枯草杆菌	5～7	60～70	
	大麦芽	4～5.8	50～65	
β-淀粉酶	谷类	5.5	55	还原剂能提高活性
	大麦芽	5～5.5	40～55	
	大豆	4～7	55	耐酸
	细菌性	5～7	60	
淀粉葡萄糖苷酶	米曲霉	4～5	55	钙离子能提高活性
	黑曲霉	4～5	55	
	根霉	4～5	55	
	枯草杆菌	6～7	70～80	钙离子能提高活性，螯合剂能抑制
	地衣形芽孢杆菌	7～8	90～95	
花青素酶	黑曲霉	3～9	50	
过氧化氢酶	黑曲霉	5～8	35	低酸稳定
	牛肝	7	45	碱性抑制
纤维二糖酶	黑曲霉	5	60	
纤维素酶	黑曲霉	5	45	
	担子菌类	4	50	
	菌丝青霉	5	65	
	根霉	4	45	
	木霉	5	55	
葡聚糖酶	青霉	5	55	产生异麦芽糖和异麦芽三糖
双乙酰还原酶	产气气杆菌	6～8	30	乙醇可抑制
α-葡萄糖苷酶	黑曲霉	4.5	65	
	酵母	5	50	
β-葡萄糖苷酶	黑曲霉	4.5	55	
	米曲霉	4.5	55	
	细菌	7.3	60	
	酵母	6.5	40	
β-葡聚糖酶	黑曲霉	5	60	
	枯草杆菌	7	50～60	
	P. emersonii	4	70	

续表

种　类	来　源	最适 pH	最适温度,℃	其　他
葡萄糖淀粉酶	泡盛曲霉	4～5	60	
	黑曲霉	4～5	55～65	
	米曲霉	4～5	55～60	钙离子能激活
	根霉	4～5	55	
	枯草杆菌	6～7	70～80	Ca 激活，螯合剂抑制
	地衣形芽孢杆菌	7～8	90～95	
葡萄糖异构酶	*Atinoplanes missouriensis*	7.5	60	均为固定化酶形式，镁、钴可活化
	凝结芽孢杆菌	8	60	
	链球菌	8	63	
	白链球菌	6～7	60～75	
葡萄糖氧化酶	黑曲霉	4.5	50	
	曲霉属	2.5～8	45～70	
	点青霉	3～7	50	
β-糖苷酶	黑曲霉	5	60	
	米曲霉	5	65	
	细菌	7	70	
	耐热梭菌	9	60	
	酵母	7	45	
	甜杏仁	7	50	
	木霉	5	65	
半纤维素酶	曲霉	3～6	70	混合酶
菊糖酶	曲霉	4.5	60	
	假丝酵母	5	40	
蔗糖酶	假丝酵母	4.5	50	
	酵母属	4.5	55	
脂酶类				
三酰甘油酯酰解酶	黑曲霉	5～7	40	
	柱形假丝酵母	8	50	
	miehei 毛霉	7.5	50	
脂肪酸酯酶（羧酸水解酶）	胰腺	7.5～8	40	
芳香酯水解酶	木霉	5～8	40	
柚苷酶	青霉	3～5	40	
果胶酶	曲霉	2.5～6	40～60	
	根霉	2.5～5	30～50	
青霉酰胺酶	细菌	7～8	37	
	担子菌类	4～6	50	
过氧化氢酶	辣根	5～7	45	
蛋白酶类				
A. 丝氨酸型				
胰凝乳蛋白酶	胰腺	8～9	35	
胰蛋白酶	胰腺	8～9	45	
枯草杆菌蛋白酶	淀粉液化杆菌	9～11	60～70	均可受有机磷化物抑制
	地衣形芽孢杆菌	9～11	60～70	
	枯草杆菌	9～10	55	
	米曲霉	8～10	60～70	
B. 硫酸型				
木瓜蛋白酶	木瓜	5～7	65	受氧化剂抑制，还原性物质激活
无花果蛋白酶	无花果	5～7	65	
菠萝蛋白酶	菠萝	5～8	55	
C. 羧酸型				
胃蛋白酶	猪胃	1.8～2	40～60	受脂肪醇类抑制
凝乳酶	牛的乌胃	4.8～6	30～40	
支链淀粉酶	杆菌	4.5	60	
	产气克氏杆菌	5	50	
单宁酶	黑曲霉	4.5	55	
	米曲霉	3～5	45	
木聚糖酶	黑曲霉	3～5	45～55	
	米曲霉	4	45	
	杆菌	7～9	55～65	

pH 和温度是使用酶制剂时的两个主要因子，超出这一范围，不但会延迟反应速度，增加所用酶制剂的量，甚至有可能使之老化。但就温度而言，在达到最适温度的最高温度之前，每提高 10℃，反应速度几乎增加一倍。酶制剂反应时的含水量一般为 50%～95%，更稀的溶液有时会使反应无效或增加成本。各种酶制剂在食品加工中的应用见表 67。

蛋白酶可用于肉类嫩化，但各种蛋白酶的嫩化能力（酶单位/g 小牛肉）不尽相同。如木瓜蛋白酶 2.5，菠萝蛋白酶 5.0，无花果蛋白酶 5.0，枯草杆菌中性蛋白酶 75，米曲霉蛋白酶 100，黑曲霉蛋白酶 200，根霉蛋白酶 250，可见由于酶制剂来源的不同，其作用底物所需的酶单位也各不相同。

16.2. 酶活化剂

赤霉酸和赤霉酸钾在美国准用于大麦麦芽制造，以提高麦芽中 α-淀粉酶的含量。按 FDA 的规定（§ 172.725.1994），其用量按麦芽计，不超过 2mg/kg，在由麦芽发酵所制得的麦芽汁饮料中的含量，不得超过

表67 酶制剂在食品加工中的应用

名称	主要作用	用量
谷类及其淀粉制品		
焙烤食品		
淀粉酶	促进发酵，使面包提高容积，保证面包皮的呈色和瓤心结构	面粉量的0.002%～0.006%
蛋白酶	饼干中面筋的改性，降低面团的打粉时间	不超过面粉量的0.25%
戊聚糖酶	保证面团的搓揉和面包质量	
淀粉液化		
淀粉酶	降低麦芽糖	0.05%～0.1%干物质计
淀粉葡糖苷酶	生产葡萄糖	0.06%～0.131%干物质计
葡萄糖转化为果糖	果葡糖浆生产	0.015%～0.03%干物质计
葡萄糖异构酶(固定化)	果葡糖浆生产	0.16%固定床干物质
含醇饮料		
(啤酒)酿造		
淀粉酶	降低醪液粘度	0.025%
	发酵中的淀粉糖化	0.003%
丹宁酶	消除多酚类物质	0.03%
葡聚糖酶	帮助过滤或澄清；提供发酵中的补充糖	约0.1%(干物质计)
纤维素酶	水解细胞壁物质以助滤	约0.1%(干物质计)
蛋白酶	提供酵母生长氮源	约0.3%(干物质计)
双乙酰还原酶	除去啤酒中双乙酰	
葡萄酒		
果胶酶	净化、减少过滤时间和提高效率	约0.01%～0.02%
花青素酶	脱色	0.1%～0.3%
淀粉葡糖苷酶	清除混浊，改善过滤	0.002%(重量/体积)
葡萄糖氧化酶	除氧	10～70Gou/L①
无醇饮料		
咖啡		
纤维素酶	干燥时裂解纤维素	
果胶酶	除去发酵时表面胶质层	20～50mg/kg
茶叶：纤维素酶	发酵时裂解纤维素	
软饮料		
过氧化氢酶	稳定柑桔萜烯类物质	与葡萄糖氧化酶合用
葡萄糖氧化酶	稳定柑桔萜烯类物质	20～90Gou/L①
可可：果胶酶	可可豆发酵时渣的水解	11～20mg/kg
牛乳		
过氧化氢酶	除去H_2O_2	
β-半乳糖苷酶	预防粒状结构；冷冻时稳定蛋白质；提高炼乳稳定性	
干酪		
蛋白酶	干酪素的凝结	约0.01%～0.15%
脂酶	增香	约1%(干物质计)
水果、蔬菜		
果汁		
淀粉酶	消除淀粉，以保证外观和萃取	0.0005%～0.002%(重量/体积)
纤维素酶	保证萃取	0.0002%～0.002%(重量/体积)
果胶酶	保证萃取	0.003%～0.03%
	有助净化	0.01%～0.02%
葡萄糖氧化酶	除氧	20～200Gou/L①
柚苷酶	柑桔汁的脱苦	
蔬菜		
淀粉酶	制备果泥和软化	

续表

名　　称	主　要　作　用	用　　量
果胶酶	水解物的制备	0.02%～0.03%
肉类和其他蛋白类食品		
肉和鱼		
蛋白酶	肉的嫩化	视酶的种类而定
	鱼肉水解物的生产	约蛋白质量的 2%
	增浓鱼汤	约 0.2%
	从组织中除去油脂	
蛋与蛋制品		
葡萄糖氧化酶	除去干蛋白的中葡萄糖	150～225Gou/L(蛋白)①
		300～375Gou/L(全蛋)①
脂酶	保证乳化和发泡性	
蛋白酶	保证干燥性	
油脂		
植物油萃取		
果胶酶	降解果胶物质以释出油脂	0.5%～3%(干物质计)
纤维素酶	水解细胞壁物质	0.5%～2%(干物质计)
油脂水解:酯酶	制备游离脂肪酸	约 2%(干物质计)
酯化:酯酶	从有机酸或醇类酯化以增香	约 2%(干物质计)
交酯化:酯酶	从低价值的原料中制造高价值的三酰甘油酯	约 1%～5%

① Gou—葡萄糖氧化酶单位。

0.5mg/kg。

赤霉酸亦用来刺激柠檬酸生产菌株的生长，可得糖化酶活力提高、转化率高、适应力强的黑曲霉菌株，用以生产柠檬酸，产酸率可提高 10%～15%。

17. 气　体

食品工业中需要使用各种气体。如油脂氢化中所用的氢气，面粉漂白和面团质量改进用的氯气，用于抑制干果酶性褐变的二氧化硫，水果催熟用的乙烯，用于环境和香辛料消毒的环氧乙烷等。

在食品包装中往往采用二氧化碳和氮气作为保藏剂。而在软饮料、啤酒、某些葡萄酒和果汁中，则需充入二氧化碳使之具有清凉感（在体内汽化时吸收大量热量）。如啤酒在发酵过程中已含有一部分二氧化碳，在装瓶前再进一步补充二氧化碳，使含有 3～4 倍啤酒体积的二氧化碳。其他充气饮料，可含有本身体积 1～318 倍体积的二氧化碳。如按中国的汽酒标准(GB 7103—86)，二氧化碳所造成的压力（20℃时）应达 147～490kPa。由于二氧化碳在水中的溶解度与温度直接有关，如在常压下，0℃时可溶解 171mL/100mL，至 20℃时仅 88mL/100mL，因此二氧化碳的充气过程应在较低温度(一般为 4℃）和较高压力下进行，以增加二氧化碳的溶解度。

自 80 年代起，一些流体食品，如软干酪、搅奶油、蛋糕的泡沫状顶端物料、调味番茄酱和糖浆之类可装入加压密封气溶胶的容器中，使用时依靠气体的压力将流体食品压出，所用的气体有一氧化二氮，二氧化碳等。由于它们的溶解性，故在使用时可因膨胀而形成喷雾和泡沫的形式，但如用氮气则因其非溶解性而用于不需泡沫的番茄酱之类。一氧化二氮可溶于各种油脂，并能有效地乳化，故用于搅奶油、蛋糕的泡沫状顶端料，所产生的泡沫特别好。所用气体的压力都需加以控制，使之不会液化，如一般 21℃时为 689kPa，54℃时不超过 931kPa。

18. 食品加工助剂

食品加工助剂是一类为使加工能顺利进行而使用的各种辅助物质，与食品本身无关，一般应在制成最后成品之前除去。

18.1. 消 泡 剂

消泡剂是在食品加工过程中具有消除或抑制液面气泡，保证操作顺利进行的一类添加剂。

泡沫是不溶性气体在外力作用下进入液体并被液体彼此隔离而成的非均相混合物。液体的表面张力越低，形成泡沫所需要的外力（自由能）也愈少，也就愈容易生成泡沫。

已经形成的泡沫是不稳的，在一定的条件下，经过气泡的再分布，膜厚的下降而导致膜的破裂。消泡剂的作用以微粒的形式，渗入到两气泡之间的液膜中去，并捕获泡沫表面的憎水链端，形成很薄的双分子膜层，再经扩散、层状侵入，进一步捕获和扩散。由于消泡剂的表面张力很

低，使泡膜的表面张力局部下降，膜壁逐步变薄，被周围表面张力大的膜层所牵拉，最后导致泡沫的破裂。

加工过程中的泡沫既可以影响工业生产的顺利进行，也可影响最终产品的质量。如不加控制，泡沫可降低设备的使用容积，增加加工时间和消耗。对泡沫的控制虽然可以通过工艺的改变或采用机械消泡设备来达到，但从效果和经济角度来考虑，还是以化学消泡剂最有利。有效的化学消泡剂必须具备以下各条件。①具有比被加液更低的表面张力；②易于分散在被加液中；③在被加液中的溶解度（相容性）很差；④具有不活泼的惰性；⑤无残留物或气味；⑥符合安全要求。

自80年代至今，各国用的较多的是硅质消泡剂。共两类。一类是非水溶性的，包括聚二甲苯硅醚，以及以聚二甲基硅醚为主，加有少量表面积很大的熔凝硅，分散悬浮于其中，以提高其表面张力。这一类适用于发酵工艺、玉米油加工、煮炸油和植物油的酯化过程。第二类是水溶性的，称聚硅氧烷乳化液，由不同量的聚二甲基硅醚加入各种乳化剂而成。适用于发酵工艺、酵母加工、制酒、糖浆制造、蔗糖精炼、软饮料、沙司、大米、马铃薯、腌制、果汁、果酱、果冻、速溶咖啡、速溶茶、果蔬加工等方面。一般的起用量为100mg/kg（以聚硅氧烷计）。

中国准许使用的除乳化硅油合硅类之外，尚有高碳醇脂肪酸酯复合物、聚氧丙烯甘油醚、聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚、聚氧乙烯聚氧丙烯季戊醇醚、聚氧乙烯聚氧丙醇胺醚，主要用于味精和酵母生产。

18.2. 脱模剂

脱模剂是使各种材质的容器中的食品能顺利取出，包括金属的、纸质的或塑料的容器或模具。理想的脱模剂应具备以下各性能。①使用方便；②有良好的润滑性；③容易脱模；④高温稳定性；⑤低挥发性；⑥化学不活泼性；⑦浓度低；⑧可分散于水中。

在实用中，聚硅氧烷类乳化剂是较好的脱模剂，可用涂抹、拭刷或喷雾等方式涂布。如将聚硅氧烷乳化剂用水稀释至浓度0.5%～2.0%，用于纸板、纸杯的脱模就非常有效。也可用于橡胶或塑胶填片、填圈、衬套之类。

附表1 食品添加剂使用卫生标准

食品添加剂使用卫生标准（1992年10月1日实施）

GB 2760—86（含1988，1989，1990年增补品种）

种类	名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注	种类	名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
防腐剂	苯甲酸 苯甲酸钠	酱油、醋、果汁类、果酱类、果子露、罐头	1.0	浓缩果汁不得超过2g/kg 苯甲酸和苯甲酸钠同时使用时，以苯甲酸计，不得超过最大使用量	防腐剂	二氧化硫、焦亚硫酸钠、焦亚硫酸钾	葡萄酒、果酒	0.25	二氧化硫残留量不得超过0.05g/kg
		葡萄酒、果子酒、琼脂软糖	0.8			丙酸钙	面包、醋、酱油、糕点、豆制素食品	2.5	
		汽水、汽酒	0.2				生面湿制品	0.25	
		果子汽水	0.4			丙酸钠	糕点	2.5	
		低盐酱菜、面酱类、蜜饯类、山楂糕、果味露	0.5				浸泡杨梅	30～50	应用时使用3%～5%的水溶液，加工前必须洗净
	山梨酸 山梨酸钾	酱油、醋、果酱类、人造奶油、琼脂软糖	1.0	浓缩果汁不得超过2g/kg 山梨酸及山梨酸钾同时使用时，以山梨酸计，不得超过最大使用量		对羟基苯甲酸乙酯（尼泊金乙酯）	酱油	0.25	
		低盐酱菜、面酱类、蜜饯类、山楂糕、果味露、罐头	0.5				醋	0.10	
		果汁类、果子露、葡萄酒、果酒	0.6			对羟基苯甲酸丙酯（尼泊金丙酯）	清凉饮料	0.10	
		汽水、汽酒	0.2				水果、蔬菜表皮	0.02	
	山梨酸	鱼干制品、豆乳饮料、豆制素食品、糕点馅	1.0				果子汁、果酱	0.20	
	山梨酸钾	乳酸菌饮料	1.0			脱氢醋酸	腐乳、什锦酱菜、原汁桔酱	0.30	
						葡萄糖酸δ-内酯	鱼虾保鲜	0.1	残留量0.01mg/kg

续表

种类	名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
防腐剂	葡萄糖酸δ-内酯	午餐肉、香肠(肉肠)、鱼糜制品、牛奶、葡萄汁、豆制品(豆腐、豆花、豆脑精)	3.0	作为稳定剂和凝固剂
		复合发酵粉	正常生产需要	
	双乙酸钠	谷物及豆制素食品	1.0	
	乳酸链球菌素	罐装食品、植物蛋白食品	0.2	
		乳制品、肉制品	0.5	
抗氧化剂	(1)丁基羟基茴香醚(BHA)	油脂、油炸食品、干鱼制品、饼干、速煮面、速煮米、干制食品、罐头、腌腊肉制品	0.20	抗氧化剂(1)与(2)混合使用时，总量不得超过0.2mg/kg；抗氧化剂(1)、(2)、(3)混合使用时，(1)、(2)总量不得超过0.1mg/kg，(3)不得超过0.05mg/kg 最大使用量以脂肪计
	(2)二丁基羟基甲苯(BHT)		0.20	
	(3)没食子酸丙酯(PG)		0.10	
	异抗坏血酸钠	水果、蔬菜、罐头、果酱、冷冻鱼	1.0	
		啤酒	0.04	
		瓶装果酒、果汁饮料	0.15	
		肉及肉制品	0.50	
	茶多酚(维多酚)	含油酱料	0.1	
		肉制品、鱼制品	0.3	
		糕点、油炸食品、方便面	0.2	
		油脂、火腿、糕点馅	0.4	油脂以油脂计
发色剂	硝酸钠	肉类制品	0.50	残留量以亚硝酸钠计，肉类罐头不得超过0.05g/kg；肉制品不得超过0.03g/kg
	亚硝酸钠	肉类制品 肉类罐头	0.15	
		净肉制盐水火腿		残留量70mg/kg
漂白剂	亚硫酸钠	蜜饯	2.0	残留量≤0.5g/kg以SO_2计
漂白剂	亚硫酸钠	葡萄、黑加仑浓缩汁	0.6	残留量≤0.5g/kg以SO_2计
		饼干、罐头、食糖、冰糖、葡萄糖、饴糖、糖果、液体葡萄糖、竹笋、蘑菇、冰糖	0.6	残留量以二氧化硫统计，竹笋、蘑菇残留量不得超过0.025g/kg，饼干、食糖、粉丝、罐头不得超过0.05g/kg，赤砂糖及其他品种不得超过0.1g/kg
	低亚硫酸钠(即保险粉)	蜜饯类、饼干、罐头、食糖、葡萄糖、冰糖、饴糖、糖果、液体葡萄糖、竹笋、蘑菇	0.4	
	焦亚硫酸钠或亚硫酸氢钠		0.45	
	硫黄	蜜饯类、干果、干菜、粉丝、食糖	只限用于熏蒸	
	亚硫酸氢钠	复配著类淀粉漂白剂	0.20	
酸度调节剂	柠檬酸	各类食品	正常生产需要	
		复配著类淀粉漂白剂的增效剂	0.025	
	乳酸	各类食品	正常生产需要	
	苹果酸	各类食品		
	酒石酸	果酱类、饮料、罐头、糖果		
	偏酒石酸	罐头		
	磷酸	调味料、罐头、可乐饮料、干酪、果冻		
	醋酸	调味料、罐头、干酪、果冻	0.3	
	富马酸	汽水	0.6	
		果汁、生面湿制品	0.01	
	己二酸	固体饮料粉	0.15	
		果冻粉	正常生产需要	
	柠檬酸钠	各类食品		
凝固剂	硫酸钙(石膏)氯化钙	罐头、豆制品	正常生产需要	
	盐卤、卤片(氯化镁)	豆制品		
疏松剂	碳酸氢铵、碳酸氢钠、轻质碳酸钙	各类食品	正常生产需要	乳及乳制品按有关规定执行
	钾明矾、铵明矾	油炸食品、水产品、豆制品、发酵粉、威化饼干、虾片、膨化食品		

续表

种类	名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
疏松剂	磷酸氢钙	饼干、代乳品、复合发酵粉	正常生产需要	用于复合发酵粉的磷酸氢钙作为稳定和凝固剂用
		发酵面制品	0.2	作为品质改良剂使用
增稠剂	琼脂	各类食品	正常生产需要	
	食用明胶			
	羧甲基纤维素钠	速煮面、罐头	5.0	
		果汁、牛乳	1.2	
		冰棍、雪糕、冰淇淋、糕点、饼干、果冻、膨化食品	正常生产需要	
	海藻酸钾	罐头、冰淇淋、面条	1.5	
	海藻酸钠	各类食品	30～50	
	果胶	各类食品	正常生产需要	
	阿拉伯胶	饮料、巧克力、冰淇淋、果酱	0.5～5.0	
	羟丙基淀粉	冰淇淋	8～12	
		果酱、果冻、午餐肉	30	
		汤料	20～30	
	罗望子多糖胶	冰淇淋、果冻、糖果	<2	
	卡拉胶	各类食品	正常生产需要	
	黄原胶(汉生胶)	面包、冰淇淋、乳制品	0.5～1	
		肉制品、果酱、果冻、饮料	0.1	
		面条、糕点、饼干、起酥油、速溶咖啡、鱼制品、冷冻饮品	10.0	
	海藻酸丙二醇酯	乳化香精	0.5～2	
		冰淇淋	0.5～1	
		口香糖、巧克力、炼乳、人造奶油、沙司、豆奶	5.0	
		啤酒饮料	0.1～0.3	
		乳制品、果汁、乳粉	1～3	
	羧甲基淀粉(钠)	酱类、果酱	0.01～0.1	
		面包	0.005～0.02	
增稠剂	羧甲基淀粉(钠)	冰淇淋	0.02～0.06	
		果汁、牛乳	1.2	
	乙酰化二淀粉磷酸酯	午餐肉	0.50	
		果酱	1.0	
	羟丙基二淀粉磷酸酯	冰淇淋	0.3	
		果冻	2.5	
	磷酸化二淀粉磷酸酯	方便面、面条	0.2	
		固体饮料	0.5	
		果酱	1.0	
消泡剂	乳化硅油	味精发酵	0.2	
	DSA-(高碳醇脂肪酸酯复合物)	制糖工艺、味精工艺	3.0	
		酿造工艺	1.0	
		豆制品工艺	1.6	
	聚氧乙烯、聚氧丙烯、季戊四醇胺醚	味精	正常生产需要	
	聚氧乙烯、聚氧丙醇胺醚			
	聚氧丙烯甘油醚、聚氧丙烯、氧化乙烯甘油醚	用于酵母、味精发酵		
	山梨糖醇	豆制品工艺、制糖工艺、酿造工艺		
甜味剂	糖精钠	酱菜类、调味酱汁、浓缩果汁、蜜饯类、配制酒、冷饮类、糕点、饼干、面包	0.15	浓缩果汁按浓缩倍数80%加入
		盐汽水	0.08	
		话梅、陈皮类	4.0(可与规定的其他甜味剂混合使用)	
	甜叶菊糖苷	液体和固体饮料、糖果、糕点	正常生产需要	

续表

种　类	名　称	使用范围	最大使用量 g/kg	备　注
甜味剂	环己基氨基磺酸钠（甜蜜素）	蜜饯	1.0	
		酱菜类、调味酱汁、配制酒、糕点、饼干、冷冻饮品、面包饮料	0.65	冷冻饮品——冰棒、冰淇淋等
	天门冬酰苯丙氨酸甲酯（又名甜味素）	各类食品	正常生产需要	
	麦芽糖醇	冷饮类、糕点、浓缩果汁、饼干、面包、糖果、酱菜类	正常生产需要	
	D-山梨糖醇液	糕点	5.0	
	甘草	罐头、调味料、糖果、饼干、蜜饯（广式凉果）	正常生产需要	
	木糖醇	糖果、糕点、饮料、果酱	正常生产需要	标签上说明适用于糖尿病人食用
	帕拉金糖（异麦芽酮糖）	冷饮、糖果、糕点、饮料、饼干、面包、果酱、配制酒	正常生产需要	
	天门冬酰胺酸钠	饮料	3.0	
	乙酰磺胺酸钾	饮料（液固体）、冰淇淋、糕点、糖果、果酱类、酱菜类、蜜饯、胶姆糖	0.3	
		餐桌用甜料（片状、粉状）	每片、每小包40mg	
着色剂	苋菜红、胭脂红、赤藓红、新红	果味水、果味粉、果子露、汽水、配制酒、糖果、糕点上彩装、青梅、红绿丝、罐头浓缩果汁	0.05	人工合成色素混合使用时，应根据最大使用量按比例折算 红绿丝使用量可加倍。果味粉色素加入量按稀释倍数的50%加入 苋菜红另可用于山楂制品和樱桃制品，最大使用量0.05g/kg
	柠檬黄、日落黄、靛蓝		0.10	
	亮蓝		0.25	
	姜黄		正常生产需要	
	甜菜红	同上；冰淇淋、雪糕、甜果冻、威化饼干夹心层		
	红花黄	同上、冰淇淋、冰棍、果冻、蜜饯	0.20	

种　类	名　称	使用范围	最大使用量 g/kg	备　注
着色剂	虫胶红	果味水、果味粉、果子露、汽水、配制酒、糖果、罐头	0.50	
	叶绿素铜钠盐	同上；果冻、冰棍、冰淇淋、糕点上彩装、雪糕、饼干	0.50	
	越橘红	果汁、冰淇淋	正常生产需要	
	辣椒红 辣椒橙	糕点上彩装、罐头、冰棍、冰淇淋、雪糕、饼干、熟肉制品、人造蟹肉、酱料	正常生产需要	胭脂红另可用于对虾片、山楂制品和樱桃制品，最大使用量0.05g/kg；糖果包衣0.1g/kg；豆奶饮料0.025g/kg；巧克力糖豆（包括含巧克力糖豆）0.10g/kg；红肠肠衣0.025g/kg（残留量0.01g/kg） 柠檬黄另可用于对虾片，最大使用量0.1g/kg；豆奶饮料0.05g/kg 日落黄另可用于糖果包衣，最大使用量0.165g/kg；风味酸奶饮料，0.05g/kg；巧克力糖豆（包括含巧克力糖豆）0.20g/kg；对虾片0.1g/kg 亮蓝另可用于对虾片，最大使用量0.25g/kg
	焦糖色	罐头、糖果、饮料、冰淇淋、酱油、醋、冰棍、软饮料、雪糕、饼干	正常生产需要	
	亚硫酸铵法	软饮料		
	栀子黄	饮料、配制酒、糕点上彩装、糖果、冰淇淋、糕点、冰棍、雪糕、蜜饯、膨化食品、广东面饼、果冻	0.3	
	菊花黄浸膏	饮料、糖果、糕点上彩装	0.3	
	黑豆红	饮料、糖果、配制酒、糕点上彩装	0.8	
	高粱红	熟肉制品、果子冻、糕点上彩装、饼干、膨化食品、冰棍、雪糕、冰淇淋	0.4	
	玉米黄	人造奶油、糖果	5.0	
	萝卜红	饮料、糖果、配制酒、罐头、蜜饯、糕点上彩装、糕点、雪糕、冰棍、冰淇淋、果冻	正常生产需要	
	红曲米、红曲红、红米红	配制酒、糖果、熟肉制品、禽乳、冰淇淋、冰棍、雪糕、饼干、果冻、膨化食品	正常生产需要	
	β-胡萝卜素	奶油、膨化食品	0.2	
		人造黄油	0.1	

续表

种类	名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
着色剂	β-胡萝卜素	起酥油、饼干	0.05	
		面包、冰淇淋、蛋糕、饮料、果冻、糖果、雪糕、冰棍	正常生产需要	
		宝宝乐	10.0	
		植脂性粉末	0.05	
	玫瑰茄红	饮料、糖果、配制酒	正常生产需要	
	可可壳色素	汽水、配制酒	1.0	
		可乐型饮料	2.0	
		糖果、糕点上彩装	3.0	
		豆奶饮料	0.25	
	人工合成色素淀	同人工合成色素	同人工合成色素	
	多穗柯棕	可乐饮料	1.0	
		糖果、冰淇淋、配制酒	0.4	
	桑椹红	糖果	1～2	
		果酒、果汁	1.5	
		果冻、山楂糕	2～5	
	天然苋菜红	同苋菜红的应用范围，增加果冻	0.2～0.25	
	金樱子棕	汽水	1.0	
		酒精饮料	0.2	
	N. P. 红（名称暂代保密）	果汁、汽水、果酱、冰棍、水果罐头	1～4	
		果酒	3.0	
		糕点彩装	5～10	
	姜黄素	糖果、冰淇淋、汽水、果冻	0.01	
	橡子壳棕	可乐饮料	1.0	
		低度酒	0.2～0.3	
	沙棘黄	糕点彩装	1.5	
		人造奶油	0.81	
	栀子蓝	糖果、果酱	0.1～0.3	
		饮料、糕点彩装	0.05～0.2	
		酒类	0.1～0.2	
	黑加仑红	果味汽水、小香槟、黑加仑酒、糕点彩装	正常生产需要	
	落葵红	糖果	0.1	
着色剂	落葵红	果冻	0.25	
		裱花蛋糕	0.2	
		汽水	0.13	
	酸枣色	饮料、酱油、酱菜	0.1	
		罐头	0.3	
		糖果、糕点	0.2	
	花生衣红	糖果、饼干、圆火腿肠	0.4	
		汽水	0.1	
	葡萄皮红	配制酒、汽水、果汁	1.0	
		果酱、罐头	1.5	
		糖果、糕点	2.0	
	三氧化钛	糖果包衣	2.0	
		凉果	10.0	
	蓝锭果红	香槟、冰淇淋、饮料	1.0	
		糖果、糕点	2.0	
		糕点彩装	3.0	
	诱惑红	糖果包衣	0.085	
乳化剂	蔗糖脂肪酸酯	肉制品、香肠、乳化香精、冰淇淋、糖果、巧克力、面包	1.5	
		橘子、苹果、鸡蛋保鲜	1.5	
	酪蛋白酸钠	各类食品	正常生产需要	
	山梨醇酐单硬脂酸酯（斯盘 60）	椰子汁、果汁、牛乳、奶糖、冰淇淋、面包、麦乳精、巧克力、糕点	3.0	
		奶油、人造奶油、咖啡、干酵母	10.0	
	山梨醇酐叁硬脂酸酯（斯盘 65）	饮料混浊剂	0.05	
		奶油、人造奶油、咖啡、干酵母	10.0	
	田青胶	冰淇淋	0.5	
	单硬脂酸甘油酯	各类食品	正常生产需要	
	木糖醇酐单硬脂酸酯	糖果、人造奶油	5.0	
		糕点、面包	3.0	
		乳化香精	10.0	汽水中含 0.04g/kg

续表

种类	名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
乳化剂	山梨醇酐单棕榈酸酯	椰子汁	6.0	
		饮料混浊剂	0.05(以最终产品计)	
	硬脂酰乳酸钙	糕点、面包	2.0	
	硬脂酰乳酸钠			
	酯胶	口香糖基础剂	1.0	
		乳化香精	100.0	相当汽水0.1g/kg
	乙酸异丁酸蔗糖酯	乳化香精	70.0	汽水中0.14g/kg
	山梨醇酐单油酸酯(斯盘80)	椰子汁、果汁、牛乳、面包、人造奶油、糕点、奶糖	1.5	
		饮料	0.05	
		蔬菜、水果保鲜(涂膜)	正常生产需要	
	聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬酯酸酯(吐温60)	面包	2.5	
		乳化香精	1.5	
	聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬酯酸酯(吐温80)	雪糕、冰淇淋	1.0	
		牛乳	1.5	
	聚氧乙烯木糖醇酐单硬酯酸酯	人造奶油、味精发酵	5.0	
	氢化松香甘油酯	饮料	0.1	
		口香糖、乳化香精	100.0	
	双乙酰酒石酸单、双甘油酯	人造奶油、打搅奶油、面包、糕点	10.0	
		植脂性粉末	5.0	
	辛、癸酸甘油酸酯	乳化香精	10.0	
	改性大豆磷酯	人造奶油、饼干、面包、方便面、糕点、通心粉、巧克力、糖果、肉制品	正常生产需要	
	丙二醇脂肪酸酯	糕点	0.5～2	
乳化剂	三聚甘油单硬脂酸酯	糕点、面包	0.1	
		冰淇淋	1～3	
	槐豆胶	罐头食品	10.0	
		果冻、果酱、冰淇淋	5.0	
	瓜尔豆胶	奶酪食品、汤料	1.0	
增味剂	5′-鸟苷酸二钠、呈味核苷酸二钠、5′-肌苷酸二钠	各类食品(混合于味精中使用)	正常生产需要	味精含量不得低于80%
	谷氨酸钠	各类食品	正常生产需要	
品质改良剂	磷酸三钠	罐头、果汁饮料、奶制品、豆乳	0.5	复合磷酸盐使用时，以磷酸盐总计； 罐头肉制品不得超过1.0g/kg 炼乳不得超过0.50g/kg 其他不得超过5g/kg 西式火腿可适当多加，但以磷酸盐计8g/kg 焦磷酸钠尚可用于复配薯类淀粉增白剂，最大使用量0.025g/kg
		奶酪	5.0	
		西式火腿、肉、鱼、虾、蟹	3.0	
	六偏磷酸钠、三聚磷酸钠、焦磷酸钠	速冻水产品、奶制品、肉制品、鱼制品、果汁、冰淇淋、方便面	5.0	
	磷酸氢二钠	淡炼乳	0.5	
	磷酸二氢钠(钾)	复合发酵粉	正常生产需要	
	磷酸氢二钾	植脂性粉末	19.9	
	溴酸钾	面包、饼干	0.05	
	淀粉磷酸酯钠	蔬菜罐头、面制品、果酱、饮料、汤料、冰淇淋、奶油、调味料	正常生产需要	
	过氧化苯甲酰	面粉改良剂	0.3	
	磷酸二氢钙	面包、饼干、馒头的面团发酵	4(以磷酸计)	
	焦磷酸二氢二钠	面包	1～3	
		苏打饼干	3	
	柠檬酸钾	肉类	0.3	

续表

种类	名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
品质改良剂	柠檬酸钾	柑桔保鲜、豆制素食品	1.0	
		果酱	0.5～4	
		果冻	1～5	
		乳和乳制品	1～2	
		罐装水凝胶点心	1～3	
	磷酸盐类	肉制品	0.1	以磷酸根计
		果蔬脱皮	正常生产需要	
	维生素C	发酵面制品	0.2	
	L-半胱氨酸盐酸盐		0.06	
抗结剂	亚铁氰化钾	食盐	0.005	以亚铁氰根计
香料	允许使用的香料	配制各种食用香精	正常生产需要	见食品香料名单(附录A)
	暂时允许使用的香料			
	山楂核烟熏香味料Ⅰ号和Ⅱ号	鱼、肉、禽制品、豆制品	1	
其他	碳酸钾	面制食品	正常生产需要	
	碳酸钠(包括无水碳酸钠)	面制食品、糕点		
	高锰酸钾	酒、淀粉	0.5	酒中残留量以锰计，不得超过0.002g/kg
	氢氧化钠	加工助剂	正常生产需要	
	4-氯苯氧乙酸钠	豆芽		残留量为1.0mg/kg
	液体石蜡	面包脱模、味精发酵消泡	正常生产需要	
		淀粉软糖、鸡蛋保鲜	1～5	
	石蜡	胶姆糖	50.0	
	聚醋酸乙烯酯	胶姆糖、乳化香精	60.0	
	盐酸	加工助剂	正常生产需要	
	虫胶	巧克力糖、膨化巧克力	0.20	
	乙二胺四乙酸二钠	罐头、酱菜	0.25	
其他	柠檬酸亚锡二钠	蘑菇、柑桔、苹果、果汁等罐头	0.3	
	丙二醇	糕点	3.0	
	异构化乳糖液	鲜乳、饮料	1.5	以异构化乳糖干物质计
		乳粉	15.0	
		饼干	2.0	
	氯化钾	低钠盐	250～350	
		低钠盐酱油	60	
	食品工业用机械润滑油	润滑食品工业机械用	正常生产需要	
	蔗糖聚氧丙烯醚(糖助剂)	制糖工业用	0.1	
	β-环状糊精	烘烤食品	2.5	
		汤料	100	
	液体二氧化碳(石灰窑法及合成氨尾气法)	汽水、汽酒、饮料	正常生产需要	
	固化单宁	低度酒、果酒	正常生产需要	
	咖啡因	可乐型饮料	0.15	
	乙酰化单甘油脂肪酸酯	糖厂煮糖防垢剂	0.01	
	6-苄基腺嘌呤	发黄豆芽、绿豆芽用	0.01	残留量：≤0.2g/kg
	其他加工助剂			见附录B
保鲜剂	过氧化氢+硫氰酸钠	生牛乳保鲜	0.3%过氧化氢2.0mL/L+硫氰酸钠16.75mL/L	黑龙江、内蒙地区使用；如要扩大使用地区，必须由省级卫生部门报请卫生部批准并按农业部有关实施规范执行
	植酸(肌醇六磷酸)	对虾保鲜		残留量20mg/kg
	桂醛	水果保鲜		残留量0.3mg/kg

续表

种　类	名　称	使用范围	最大使用量 g/kg	备　注
保鲜剂	仲丁胺	柑桔类、荔枝、苹果	残留量（果肉计）：柑桔 0.005 荔枝 0.009 苹果 0.001	
	噻苯咪唑	柑桔类、苹果	0.020	
		草莓	0.01	
		葡萄、桃、番茄	0.010	
	乙氧基喹	苹果		残留量 1mg/kg
胶姆糖胶基物质				见附录C
抗凝剂	905抗凝剂（名称暂代保密）	低度白酒、兑制酒	1～2	
被膜剂	吗啉脂肪酸盐果蜡	柑桔、苹果	正常生产需要	
发泡剂	硬脂酸钾	糕点	0.18	
酶制剂	木瓜蛋白酶	水解动植物蛋白、快餐食品、薄脆饼干	正常生产需要	
	精制果胶酶	果酒发酵用		
	β-葡聚糖酶	啤酒工业	为大麦原料的2‰	依大麦或麦芽质量可适当变更用量
营养强化剂	葡萄糖酸锌、活性钙、氨基乙基磺酸牛磺酸、乳酸锌	按营养强化剂有关规定使用	按营养强化剂有关规定确定用量	
	维生素C磷酸镁、葡萄糖酸亚铁、乳酸钙、乳酸亚铁、生物碳酸钙			
	核黄素	营养强化盐		仅限于核黄素严重缺乏地区

附录A　食品香料名单

一、允许使用的食用香料703种

（一）天然香料137种

1. 丁香酊
2. 小豆蔻酊
3. 小茴香酊
4. 甘草酊
5. 可可酊
6. 白芷酊
7. 吐鲁酊
8. 山楂酊
9. 枣子酊
10. 咖啡酊
11. 香荚兰豆酊
12. 乌梅酊
13. 豆蔻酊
14. 罗汉果酊
15. 独活酊
16. 红茶酊
17. 绿茶酊
18. 桂圆酊
19. 桂花酊
20. 桂皮酊
21. 洒花酊
22. 树兰花酊
23. 辣椒酊
24. 胡芦巴酊
25. 甘草流浸膏
26. 九里香浸膏
27. 生姜浸膏
28. 墨红花浸膏
29. 茉莉浸膏
30. 枫槭浸膏
31. 鸢尾浸膏
32. 桂花浸膏
33. 酒花浸膏
34. 树兰花浸膏
35. 玳玳花浸膏
36. 槐树花浸膏
37. 树苔浸膏
38. 杭白菊流浸膏
39. 金合欢浸膏
40. 岩蔷薇浸膏（赖百当浸膏）
41. 橡苔浸膏
42. 玫瑰浸膏
43. 野玫瑰浸膏
44. 晚香玉浸膏
45. 香榧子壳浸膏
46. 白兰浸膏
47. 香荚兰豆浸膏
48. 紫罗兰浸膏
49. 吐鲁香膏
50. 小豆蔻油
51. 香葱油
52. 香根油
53. 香紫苏油
54. 香叶油
55. 除萜香叶油
56. 月桂叶油
57. 桉叶油
58. 橙叶油
59. 牡荆叶油
60. 白兰花油
61. 白兰叶油
62. 芹菜花油
63. 玫瑰花油
64. 丁香花蕾油
65. 玳玳花油
66. 玳玳果油
67. 杭白菊油
68. 甜叶菊油
69. 甘松油
70. 冬青油
71. 芹菜籽油

72. 莞荽子油
73. 香附子油
74. 山苍子油
75. 杜松子油
76. 橘子油（蒸馏、压榨）
77. 除萜桔子油
78. 依兰油
79. 丁香油
80. 云木香油
81. 广藿香油
82. 留兰香油
83. 檀香油
84. 八角茴香油
85. 甜小茴香油
86. 大茴香脑
87. 香柠檬油
88. 柠檬草油
89. 柠檬叶油
90. 柠檬油（蒸馏、压榨、冷磨法）
91. 白柠檬油（冷磨法、蒸馏法）
92. 柚皮油
93. 甜橙油（蒸馏、压榨、冷磨法）
94. 队萜甜橙油
95. 肉桂油
96. 薄荷油（亚洲）
97. 薄荷素油（亚洲）
98. 椒样薄荷油
99. 天然薄荷脑
100. 香芹薄荷醇（4-葛缕薄荷脑）
101. 佛手油
102. 姜油
103. 树兰油
104. 枫槭油
105. 熏衣草油
106. 缬草油
107. 印蒿油
108. 柏木油
109. 香风茶油
110. 天然康乃克油
111. 辣椒油树脂
112. 苍术硬脂
113. 鸢尾凝脂
114. 素馨净油
115. 玫瑰净油
116. 白兰净油
117. 桂花净油
118. 树苔净油
119. 槐树花净油
120. 墨红花净油
121. 茉莉净油
122. 布枯叶油
123. 核桃壳浸膏
124. 丁香叶油
125. 海狸酊
126. 黑加仑酊
127. 香根浸膏
128. 菊苣浸膏
129. 姜黄浸膏
130. 黑加仑浸膏
131. 万寿菊油
132. 羔黄油
133. 桔茗油
134. 圆柚油
135. 姜黄油树脂
136. 山楂核烟熏香味剂Ⅰ（使用范围另列）
137. 山楂核烟熏香味剂Ⅱ（使用范围另列）

（二）合成香料（包括单离香料）**共405种**

1. 丁醇
2. 异丁醇
3. 正戊醇
4. 异戊醇
5. 己醇
6. 庚醇
7. 辛醇
8. 壬醇
9. 正癸醇
10. 2-己烯醇（2-己烯-1-醇）
11. 1-辛烯-3-醇
12. 2,6-壬二烯醇
13. 十二醇（月桂醇）
14. 十六醇
15. 苯乙醇
16. 香叶醇
17. 玫瑰醇（单离自香叶油
18. 叶醇
19. 茴香醇
20. 香茅醇
21. 橙花醇
22. 异胡薄荷醇
23. 二甲基苄基甲醇
24. 松油醇
25. 糠基硫醇（咖啡醛）
26. 2-巯基-丁-3-醇
27. 2-甲基-3-巯基呋喃
28. 氧化芳樟醇
29. 正丁硫醇
30. 杂醇油
31. 龙脑
32. 丙醛
33. 3-甲硫基丙醛
34. 丁醛
35. 2-甲基戊醛
36. 异戊醛
37. 十一醛
38. 顺式-3-己烯醛
39. 2,4-戊二烯醛
40. 2-己烯醛（叶醛）
41. 4-庚烯醛
42. 2,6-二甲基-5-庚烯醛
43. 反式-2-庚烯醛
44. 2-辛烯醛
45. 2-壬烯醛
46. 顺式-6-壬烯醛
47. 2-癸烯醛
48. 反式-2-反式-4-癸二烯醛
49. 9-十一烯醛
50. 10-十一烯醛
51. 桂醛
52. 甲位戊基桂醛（茉莉醛）
53. 乙二醇缩桂醛
54. 香茅醛
55. 羟基香茅醛
56. 对甲基苯甲醛
57. 3,4-二甲基苯甲醛
58. 甲基壬乙醛
59. 苯丙醛
60. 2,6-二甲基-5-庚烯醛（西瓜醛）
61. 水杨醛
62. 乙醛二乙缩醛
63. 柠檬醛
64. 柠檬醛二乙缩醛
65. 苯甲醛甘油缩醛
66. 香兰素
67. 胡椒基内酮
68. 甲乙酮（丁酮）
69. 4-己烯-3-酮
70. 4-庚烯-3-酮
71. 甲氢噻吩-3-酮[4,5-二氢-3（2*H*）噻吩酮]
72. 3-巯基-2-丁酮
73. 2-羟基-3-丁酮
74. 3-巯基-2-戊酮
75. 苯乙酮
76. 对甲基苯乙酮（4-甲基苯乙酮）
77. 对甲氧基苯乙酮
78. α-异甲基紫罗兰酮
79. 2-乙基-3-甲基-4-羟基二氢（2,5）-呋喃-5-酮
80. 3-乙基-2-环戊烯-2-醇-1-酮
81. 6-甲基-5-庚烯-2-酮
82. α-鸢尾酮
83. 圆柚酮
84. 戊二酮-2,3
85. 覆盆子酮（悬钩子酮）
86. 薄荷酮
87. 3-甲基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮（甲基环戊烯醇酮）
88. 樟脑
89. 丁香酚
90. 麦芽酚
91. 对甲酚
92. 邻甲酚
93. 间甲酚
94. 乙基麦芽酚
95. 乙基愈创木酚
96. 二甲基代对苯二酚（对二甲氧基苯）
97. 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚
98. 对甲酚甲醚
99. 异丁香基甲醚
100. 二甲基硫醚
101. 二丁基硫醚
102. 吲哚
103. β-石竹烯
104. 乙酸
105. 丙酸
106. 丙酮酸
107. 丁酸
108. 2-甲基丁酸
109. 2-乙基丁酸
110. 2-甲基戊酸
111. 异戊酸
112. 己酸
113. 辛酸
114. 壬酸
115. 癸酸
116. 2-甲基-2-戊烯酸（草莓酸）
117. 反式-2-己烯酸
118. 乳酸
119. 桂酸
120. 十二酸（月桂酸）

121. 苯甲酸
122. 苯乙酸
123. 柠檬酸
124. 甘氨酸
125. L-谷氨酸
126. β-丙氨酸
127. L-苯基丙氨酸
128. L-脯氨酸
129. L-半胱氨酸
130. L-亮氨酸
131. D-L-蛋氨酸
132. 甲酸乙酯
133. 甲酸丁酯
134. 甲酸异戊酯
135. 甲酸香叶酯
136. 甲酸香茅酯
137. 甲酸苯乙酯
138. 乙酸乙酯
139. 乙酰乙酸乙酯
140. 乙酰丙酸乙酯
141. 乙酸丙酯
142. 乙酸异丁酯
143. 乙酸丁酯
144. 乙酸异丁酯
145. 乙酸异戊酯
146. 乙酸己酯
147. 乙酸庚酯
148. 乙酸辛酯
149. 乙酸壬酯
150. 乙酸癸酯
151. 乙酸苗香酯
152. 乙酸龙脑酯
153. 乙酸薄荷酯
154. 乙酸桂酯
155. 乙酸香茅酯
156. 乙酸香叶酯
157. 乙酸对甲酚酯
158. 乙酸苏合香酯
159. 乙酸橙花酯
160. 乙酸松油酯
161. 乙酸柏木酯
162. 乙酸顺式-3-己烯酯（乙酸叶酯）
163. 乙酸-2-己烯酯
164. 乙酸 1-辛烯-3-醇酯
165. 乙酸糠酯
166. 二乙酸甘油酯
167. 3-甲硫基丙酸甲酯
168. 3-甲硫基丙酸乙酯
169. 丙酸乙酯
170. 丙酸异丁酯
171. 3-(2 呋喃基)丙酸异丁酯
172. 丙酸异戊酯
173. 丙酸苄酯
174. 丙酸香叶酯
175. 丙二酸二乙酯
176. 丁酸甲酯
177. 丁酸乙酯
178. 2-甲基丁酸乙酯
179. 3-羟基丁酸乙酯
180. 丁酸丁酯
181. 丁酸异戊酯
182. 丁酸己酯
183. 丁酸苄酯
184. 丁酸香叶酯
185. 2-甲基-丁酸顺式-3-己烯酯（2-甲基丁酸叶醇酯）
186. 异丁酸乙酯
187. 异丁酸丁酯
188. 异丁酸异戊酯
189. 正戊酸乙酯
190. 异戊酸乙酯
191. 异戊酸丁酯
192. 异戊酸异戊酯
193. 2-甲基-4 戊烯酸乙酯
194. 异戊酸顺式 3 己烯酯（异戊酸叶酯）
195. 己酸甲酯
196. 己酸乙酯
197. 3-羟基己酸乙酯
198. 乙酸丙酯
199. 己酸异戊酯
200. 己酸己酯
201. 3-己烯酸乙酯
202. 庚酸乙酯
203. 庚酸丙酯
204. 庚酸丁酯
205. 庚酸异戊酯
206. 辛酸甲酯
207. 辛酸乙酯
208. 辛炔羧酸甲酯
209. 壬酸乙酯
210. 癸酸乙酯
211. 癸二酸二乙酯
212. 10 十一烯酸乙酯
213. 月桂酸乙酯
214. 乳酸乙酯
215. 乳酸丁酯
216. 丁酰乳酸丁酯
217. 桂酸甲酯
218. 桂酸烯丙酯
219. 桂酸苄酯
220. 桂酸桂酯
221. 苯甲酸甲酯
222. 苯甲酸乙酯
223. 苯甲酸苄酯
224. 苯乙酸异戊酯
225. 苯乙酸香叶酯
226. 苯乙酸对甲酚酯
227. 柳酸异戊酯
228. 肉豆蔻酸乙酯
229. 油酸乙酯
230. 软脂酸乙酯
231. 棕榈酸乙酯
232. 乙酸 1,2 壬二醇酯（茉莉酯）
233. 丙位戊内酯
234. 丙位己内酯
235. 丙位庚内酯
236. 丙位辛内酯
237. 丙位癸内酯
238. 丁位己内酯
239. 丁位癸内酯
240. 丁位十二内酯
241. 人造康乃克油
242. 二氢香豆素
243. 6-甲基香豆素
244. 2-甲基吡嗪
245. 2,5-二甲基吡嗪
246. 2-甲氧基-3 甲基吡嗪
247. 2 乙氧基-3-甲基吡嗪
248. 乙酰基吡嗪
249. 2 甲氧基-3-异丁基吡嗪
250. 2,3 二巯基丁烷
251. 3,5-二甲基-1,2,4-三硫代环戊烷
252. 2,5-二甲基-2,5-二羟基-1,4-二硫代环己烷
253. 5,7-二氢-2-甲基噻吩并(3,4-*d*)嘧啶
254. 5,6,7,8-四氢喹噁啉
255. *N*-糠基吡咯
256. 2-乙酰基噻唑
257. 2 异丁基噻唑
258. 2 戊醇
259. 3-甲基硫代-1-乙醇
260. 顺式-5-辛烯-1-醇
261. 反式-2-壬烯-1-醇
262. 甲位紫罗兰醇
263. 乙位紫罗兰醇
264. 二氢乙位紫罗兰醇
265. 金合欢醇
266. 橙花叔醇
267. 3-(2 呋喃基)丙烯醛
268. 2-甲基丁醛
269. 2-甲基-2-丁烯醛
270. 2-苯基-2-丁烯醛
271. 戊醛
272. 2 戊烯醛
273. 2-甲基 2-2 戊烯醛
274. 反式,反式 2,4-己二烯醛
275. 2,4-庚二烯醛
276. 2,4-壬二烯醛
277. 对薄烯-1,4-烯-9-醛
278. 2,4-壬二烯醛
279. 2-十一碳烯醛
280. 反式-2,顺式 6-十二烯醛
281. 糠醛
282. 5-甲基糠醛
283. 4-(2 呋喃基)-3-丁烯-2-酮
284. 3,4-己二酮
285. 甲位突厥酮
286. 2,5-二甲基-4-甲氧基-3(2*H*)呋喃酮
287. 8-巯基薄荷酮
288. 2-甲氧基 4-甲基苯酚
289. 对乙基苯酚
290. 二甲基二硫醚
291. 2-壬烯酸甲酯
292. 顺式-4,7-辛二烯酸乙酯
293. 2 甲基丁酸甲酯
294. 2-甲基丁酸丁酯
295. 2-甲基丁酸-2-甲基丁醇酯
296. 丁酸异丁酯
297. 2-甲基丁酸异戊酯
298. 异丁酸庚酯
299. 2-甲基丁酸辛酯
300. 丁酸-1-辛烯-3-醇酯
301. 辛酸异戊酯
302. 异戊酸壬酯
303. 辛酸壬酯
304. 十四酸甲酯
305. 甲酸苯酯
306. 2-甲基丁酸苯乙酯
307. 丙酸苯乙酯
308. 苯甲酸乙酯
309. 苯甲酸叶醇酯
310. 硫代乙酸糠酯
311. δ-丁内酯
312. δ-辛内酯
313. γ-壬内酯

314. δ-十一内酯
315. δ-壬内酯
316. 十五内酯
317. α-蒎烯
318. β-蒎烯
319. α-蒈烯
320. 莰烯
321. 罗勒烯
322. 月桂烯
323. 2-乙基呋喃
324. 2-乙酰基呋喃
325. 2-乙酰基-5-甲基呋喃
326. 2-乙酰基-3-乙基吡嗪
327. 2,3-二乙基-5 甲基吡嗪
328. 4-甲基噻唑
329. 苯并噻唑
330. 4-甲基-5-乙烯基噻唑
331. 2-乙基-4-甲基噻唑
332. 2,4,5-三甲基-δ-3-噁唑
333. 2 甲基-4-丙基-1,3-噁噻烷
334. 2-戊基吡啶
335. 甲硫醇
336. 1,2-丙二醇
337. 丙三醇
338. 1-戊烯-3-醇
339. 4-乙烯-1-醇
340. 1,6-乙二硫醇
341. 2 辛醇
342. 十一醇
343. 小茴香醇
344. 反式-2-反式-4-壬二烯醛
345. 苯乙二甲缩醛
346. 枯茗醛
347. 5-甲基-3-乙烯-2-酮
348. 2-戊酮
349. 2-庚酮
350. 2-壬酮
351. 2-十一酮
352. 2-十三酮
353. 乙位突厥酮
354. dl-异薄荷酮
355. L-香芹酮
356. 甲基丁香酚
357. 二甲基三硫醚
358. 老姆醚
359. 异松油烯
360. 1,8-桉叶素
361. 异丁酸
362. 己二酸
363. 反式-3-己烯酸
364. 庚酸
365. 十四酸
366. 十六酸
367. 富马酸
368. 甲酸戊酯
369. 甲酸己酯
370. 乙酸甲酯
371. 甲酸叶醇酯
372. 乙酸-3-辛酯
373. 乙酸葛缕酯
374. 乙酸二氢葛缕酯
375. 丙酸芳樟酯
376. 丙酸香茅酯
377. 丁酸戊酯
378. 丁酸芳樟酯
379. 异丁酸苯脂
380. 异丁酸苯乙酯
381. 异丁酸香叶酯
382. 异丁酸芳樟酯
383. 异丁酸叶醇酯
384. 异丁酸橙花酯
385. 丁二酸二乙酯
386. 异戊酸香叶酯
387. 乙酸戊酯
388. 柠檬酸三乙酯
389. 苯甲酸丙酯
390. 苯乙酸苯乙酯
391. γ-十二内酯
392. 2,3-二乙基吡嗪
393. 5-异丙基-2-甲基吡嗪
394. 2,4,5-三甲基噻唑
395. 2-异丙基-4-甲基噻唑
396. 吡啶
397. 4-甲基 2-苯基-2-戊烯醛
398. 4-松油烯醇
399. 四氢香叶醇
400. 3-庚酮
401. 二甲基邻氨基苯甲酸甲酯
402. 异丁酸甲酯
403. 苯丙酸乙脂
404. 异丁酸-2-苯氧基乙酯
405. 异丁酸异丙酯

二、暂时允许使用的食用香料 161 种

1. 肉豆蔻酊
2. 可可壳酊
3. 蚕豆花酊
4. 栀子花浸膏
5. 丁香罗勒油
6. 肉豆蔻油
7. 洋葱油
8. 愈创木油
9. 枸橼油
10. 锡兰桂叶油
11. 锡兰桂皮油
12. 无萜柠檬油
13. 柠檬油萜烯
14. 白柠檬萜烯
15. 甜橙油萜烯
16. 异丙醇
17. 苯甲醇
18. 苯丙醇
19. 芳樟醇
20. 桂醇
21. 3-甲硫基丙醇
22. 顺式-6-壬烯-1-醇
23. 2-甲基-丁-1-硫醇
24. 乙醛
25. 己醛
26. 庚醛
27. 辛醛
28. 壬醛
29. 癸醛
30. 2-十一烯醛
31. 月桂醛
32. 十四醛（桃醛）
33. 十六醛（杨莓醛）
34. 十八醛（椰子醛）
35. 洋茉莉醛
36. 大茴香醛
37. 兔耳草醛
38. 苯甲醛
39. 苯乙醛
40. β-环高柠檬醛
41. 5-甲基-2-苯基-2-己烯醛
42. 2-异丙基-5-甲基-2-己烯醛
43. 反式-6-反式-2-辛烯醛
44. 反式-2-顺式-6-壬二烯醛
45. 乙基香兰素
46. 甲位紫罗兰酮
47. 乙位紫罗兰酮
48. 甲基紫罗兰酮
49. 二氢-β-紫罗兰酮
50. 丁二酮
51. 顺式-茉莉酮
52. 1-戊烯-3-酮
53. 1-辛烯-3-酮
54. 4-苯基-3-丁烯-2-酮（苯甲烯丙酮）
55. γ-二氢突厥酮
56. 2-乙基-4-羟基-5-甲基-3(2*H*)-呋喃酮
57. 4,5-二甲基-3-羟基 2,5 二氢呋喃-2-酮
58. D,L-缬氨酸
59. 2-甲基-4-戊烯酸（浆果酸）
60. 亚硝酸乙酯
61. 甲酸芳樟酯
62. 乙酸芳樟酯
63. 乙酸苯乙酯
64. 乙酸苄酯
65. 乙酸二甲基苄基原酯
66. 乙酸烯丙酯
67. 丙酸顺式-3-己烯酯（丙酸叶酯）
68. 3-环己基丙烯酸丙酯
69. 硫代丙酸糠酯
70. 丁酸顺式-3-乙烯酯（丁酸叶酯）
71. 2-甲基丁酸己酯
72. 丁酸苯乙酯
73. 2-丁烯酸己酯
74. 丁烯二酸二乙酯
75. 2-甲基戊酸乙酯
76. 异戊酸苯乙酯
77. 2-甲基-3-戊烯酸乙酯
78. 己酸烯丙酯
79. 己酸顺式-3-己烯酯
80. 庚酸烯丙酯
81. 庚炔羧酸甲酯
82. 辛酸苯乙酯
83. 顺式-4-辛烯酸乙酯
84. 反式-2-顺式-4-癸二烯酸乙酯
85. 二氢茉莉酮酸甲酯
86. 邻氨基苯甲酸甲酯
87. 苯乙酸乙酯
88. 苯乙酸丁酯
89. 桂酸甲酯
90. 桂酸乙酯
91. 桂酸苯乙酯
92. 柳酸甲酯（水杨酸甲酯）

93. 柳酸乙酯（水杨酸乙酯）
94. 柳酸丁酯（水杨酸丁酯）
95. 椰子油混合酸乙酯
96. 异丁香酚
97. 愈创木酚
98. 百里香酚
99. 二苯醚
100. 二糠基硫醚
101. 二糠基二硫醚
102. α-甲基-β-羟基丙基-α′-甲基-β′-巯基丙基硫醚
103. 2-甲基-3-甲硫基呋喃
104. 2-乙氧基噻唑
105. 5-羟乙基-4-甲基噻唑
106. 4-甲基-5（2-乙酰氧乙基）-噻唑
107. 2，4-二甲基-5 乙酰基噻唑
108. 4，5 二甲基-2-异丁基 3-噻唑啉
109. 2,3-二甲基吡嗪
110. 2 甲基-3-甲硫基吡嗪
111. 2-甲基 3-乙氧基吡嗪
112. 2-异丁基 3-甲基吡嗪
113. 2-甲基-3-糠硫基吡嗪
114. 2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪
115. 2,3,5-三甲基吡嗪
116. 二甲苯麝香
117. 三甲基胺
118. 巴伦西亚桔烯
119. 苏合香醇
120. 2,6 壬二烯醛二乙缩醛
121. 苯甲醛丙二醇缩醛
122. 紫苏醛
123. 4-对甲氧基苯基-2-丁酮
124. 丙烯基乙基愈创木酚
125. 邻(甲基硫代)-苯酚
126. 苯酚
127. 甲基苯乙醚
128. 2-巯基丙酯
129. 千酪酸
130. 丙酸烯丙酯
131. 丁酸苏合香酯
132. 异丁酸桂酯
133. 异丁酸麦芽酯
134. 环己基乙酸烯丙酯
135. 环己基丁酸烯丙酯
136. 反式 2-己烯酸甲酯
137. 反式-2-乙烯酸乙酯
138. 苯乙酸烯丙酯
139. 异硫氰酸烯丙酯
140. 2 甲基-3-甲氧基吡嗪
141. 2-甲氧基-3-异丙基吡嗪
142. 乙酰基吡咯
143. 2，4-二甲基-5-乙酰基噻唑
144. 硫代香叶醇
145. 蒎烷硫醇
146. 3-甲硫基丁醛
147. 反，反-2,4-辛二烯醛
148. 4-甲硫基-4-甲基-2-戊酮
149. 3 乙酰基 2,5-二甲基呋喃
150. 3-乙酰基-2,5-二甲基噻酚
151. 乙酸四氢糠酯
152. 乙酸玫瑰酯
153. 丁酸二甲苄基原醇酯
154. 3-(2-呋喃基)丙酸乙酯
155. 苯丁酸甲酯
156. 苯丁酸乙酯
157. 愒各酸苄酯
158. 二氢-2-甲基-3-(2*H*)-呋喃酮
159. 异丁酸己酯
160. 玫瑰醚
161. 4 甲基-5-乙烯基噻唑

附录 B　食品工业用加工助剂名单

B1　定义

食品工业用加工助剂是指食品加工能顺利进行的各种辅助物质，与食品本身无关。如助滤、澄清、吸附、润滑、脱模、脱色、脱皮、提取溶剂、发酵用营养物等。一般应在制成最后成品之前除去，有的应规定食品中的残留量，其本身亦应为食品级商品。

加工助剂在食品工业中应用的质量要求为食品添加剂规格，如无，可用药典、FCC 等的规格。

B2　食品工业用加工助剂推荐名单

1. 氧化铁
2. 硫磺
3. 硅胶
4. 铁粉
5. 氧化钙
6. 氢氧化钙
7. 氯化钙（无水）
8. 活性碳
9. 活性白土
10. 硫酸亚铁
11. 无水碳酸钠
12. 丙酮
13. 1,2-二氯乙烷
14. 乙醇
15. 己烷
16. 石油醚
17. 醋酸乙酯
18. 乙醚
19. 1-丙醇
20. 1-丁醇
21. 1,2 丙二醇
22. 甲醇
23. 六号轻汽油
24. 植物活性碳
25. 纤维素
26. 离子交换树脂
27. 二氧化硅
28. 固化单宁
29. 食用单宁
30. 甲醛
31. 905
32. 钯
33. 镍
34. 银
35. 硫酸铵
36. 氯化铵
37. 亚硫酸铵
38. 氨水
39. 膨润土
40. 高岭土
41. 硅藻土
42. 珍珠岩
43. 凹凸棒粘土
44. 聚丙烯酰胺
45. 矿物油
46. 聚甘油聚亚油酸酯
47. 三硅酸镁
48. 碳酸镁
49. 氧化镁
50. 硅酸钙铝
51. 滑石粉
52. 石蜡
53. 凡士林
54. 氢气
55. 氨气
56. 二氧化碳
57. 十二烷基磺酸钠
58. 次氯酸钠
59. 二氯异腈尿酸钠
60. 三乙醇胺
61. 氢氧化钠
62. 磷酸三钠
63. 油酸
64. 焦磷酸四钾
65. 单乙醇胺
66. EDTA 二钠
67. 十二烷基苯磺酸钠
68. 二氧化氯
69. 碳酸钠
70. 氯化磷酸三钠
71. 脂肪醇酰胺
72. 脂肪醚硫酸钠
73. 硝酸
74. 碳酸钙
75. 磷酸钙
76. 硫酸锌
77. 磷酸铵
78. 氯化钾
79. 碳酸氢钾
80. 维生素 B 族

81. 尿素
82. 硫酸镁
83. 磷酸氢二钠
84. 磷酸二氢钠
85. 氯化钙
86. 己二酸酐
87. 己二酸
88. 过氧乙酸
89. 氢氧化钾
90. 琥珀酸酐
91. 硫酸钠
92. 乙酸钠
93. 过氧化氢
94. 盐酸
95. 磷酸
96. 碳酸氢钠
97. 碳酸钾
98. 6-苄基腺嘌呤

附录C 胶姆糖胶基物质推荐名单

C1 GB 2760—86中允许使用名单

1. 松香甘油酯
2. 氢化松香甘油酯
3. 蔗糖脂肪酸酯
4. 单脂肪酸甘油酯
5. 双脂肪酸甘油酯
6. 叁脂肪酸甘油酯
7. 硬脂酸
8. 精制石蜡
9. 卵酸钙
10. 甘油
11. 碳酸钙
12. BHA
13. BHT
14. 色素色淀
15. 聚醋酸乙烯
16. 滑石粉（不含石棉）
 最大使用量*50g/kg

C2 暂时允许使用名单

1. 丁苯橡胶（苯乙烯残留量≤20mg/kg）
2. 丁基橡胶
3. 聚异丁烯橡胶
4. 悬乳聚苯乙烯（苯乙烯残留量≤20mg/kg）
5. 天然橡胶
6. 丁基酞酰甘油酸酯（BPBG）

附表2 食品营养强化剂使用卫生标准

食品营养强化剂使用卫生标准 GB 19880—94

种类	品种	使用范围	每kg使用量	备注
氨基酸及含氮化合物	L-盐酸赖氨酸 L-赖氨酸天门冬氨酸盐	面包，饼干	1～2g	谷类及其制品也可按量添加
		面条的面粉	2～4g	
	牛磺酸	乳制品，婴幼儿食品及谷类制品，强化饮料	0.3～0.5g	
		乳饮料，饮液	0.1～0.5g	
		强化乳饮料	0.06g	
维生素类	维生素A： 视黄醇 醋酸视黄酯 棕榈酸视黄酯 β-胡萝卜素	芝麻油，色拉油，人造奶油	4000～8000μg	1. 维生素A添加量均以视黄醇当量为准，1μg β-胡萝卜素＝0.167视黄醇当量 2. 每天限食50g这类食品
		乳制品，婴幼儿食品	3000～9000μg	
		乳及乳饮料	600～1000μg	
		液体奶	780μg	
	维生素D： D(麦角钙化醇) D(胆钙化醇)	液体奶	10～20μg	
		人造奶油	125～156μg	
		乳制品	63～125μg	
		乳及乳饮料	10～40μg	
		婴幼儿食品	50～115μg	
		强化乳饮料	40μg	

续表

种　类	品　种	使　用　范　围	每kg使用量	备　注
维生素类	维生素E： D-α-生育酚 DL-α-生育酚	芝麻油，色拉油，人造奶油，乳制品	100～180mg	
	D-α-醋酸生育酚 DL-α-醋酸生育酚	婴幼儿食品	40～70mg	
	盐酸硫胺素 硝酸硫胺素	谷类及其制品，饮料，乳及乳饮料，饮液	3～5mg	如固体饮料，则需按稀释倍数增加使用量，下同
	核黄素及其衍生物	婴幼儿食品	4～8mg	
	核黄素及其衍生物	食盐	100～150mg	
	维生素C：	果泥	50～100mg	每天限食50g这类食品
	维生素C磷酸酯镁	饮料	120～240mg	
	L-抗坏血酸	水果罐头	200～400mg	
	抗坏血酸钠盐	夹心硬糖	2000～6000mg	
	抗坏血酸钾盐	婴幼儿食品	300～600mg	
	抗坏血酸-d-棕榈酸盐	高铁谷类及其制品	800～1000mg	
	抗坏血酸-l-棕榈酸盐	强化铁芝麻粉	1000mg	
	烟酸 烟酰胺	谷类及其制品	40～50mg	每天限食50g这类食品
		婴幼儿食品，强化食品	30～45mg	
		强化乳饮料	10mg	
	维生素B_6： 盐酸吡哆醇 5-磷酸吡哆醇	婴幼儿食品 强化饮料	3～4mg	
	维生素B_{12}： 氰钴胺 羟钴胺	婴幼儿食品 强化饮料	10～15μg	
	维生素K： 植物甲萘醌	婴幼儿食品	420～750μg	
	胆碱	婴幼儿食品	380～790mg	
	肌醇	婴幼儿食品，强化食品	210～230mg	
	叶酸	婴幼儿食品	380～700μg	每天限食50g这类食品
		孕妇，乳母专用食品	2000～4000μg	
矿物质类	铁：硫酸亚铁 乳酸亚铁	谷类及其制品	120～240mg	1. 以元素铁计强化量：谷类及其制品 24～48mg/kg；饮料 10～20mg/kg；乳制品，婴幼儿食品 60～100mg/kg；食盐，夹心糖 600～1200mg/kg
		高铁谷类及其制品	960mg	
		饮料	50～100mg	
		乳制品，婴幼儿食品	300～500mg	
		食盐，夹心糖	3000～6000mg	
	乳酸亚铁	强化铁芝麻粉	960mg	

续表

种 类	品 种	使 用 范 围	每kg使用量	备 注
矿物质类	葡萄糖酸亚铁	谷类及其制品	200～400mg	2. 各种铁盐(含结晶水)中铁元素含量:硫酸亚铁20%,乳酸亚铁19.39%,柠檬酸铁16.76%,柠檬酸铁铵14.5%,富马酸亚铁32.9%,葡萄糖酸亚铁12% 3. 铁源也可采用猪血中提取的血红素铁,强化时以元素铁计 4. 其他铁盐如碳酸亚铁、柠檬酸亚铁、延胡索酸亚铁、琥珀酸亚铁、还原铁、电解铁也都可用,强化时以铁元素计
		饮料	80～160mg	
		乳制品,婴幼儿食品	480～800mg	
		食盐,夹心糖	4800～6000mg	
	柠檬酸铁	谷类及其制品	150～290mg	
		饮料	60～120mg	
		乳制品,婴幼儿配方食品	360～600mg	
		食盐,夹心糖	3600～7200mg	
	富马酸铁铵	谷类及其制品	70～150mg	
		饮料	30～60mg	
		乳制品,婴幼儿食品	180～300mg	
		食盐,夹心糖	1800～3600mg	
	柠檬酸铁铵	谷类及其制品	160～330mg	
		饮料	70～140mg	
		乳制品,婴幼儿食品	400～800mg	
		食盐,夹心糖	4000～8000mg	
	钙:柠檬酸钙 醋酸钙	谷类及其制品,饮料	8～16g	1. 以元素钙计强化量:饮料1.6～3.2g/kg;谷类及其制品1.6～3.2g/kg;婴幼儿食品3.0～6.0g/kg 2. 各种钙盐(含结晶水)中钙元素含量:葡萄糖酸钙8.9%,碳酸钙40%,碳酸氢钙15.9%,乳酸钙13%,柠檬酸钙21.08%,醋酸钙22.7% 3. 钙源亦可采用牡蛎等符合卫生标准的骨粉、蛋壳粉,活性离子钙等其他钙盐,如氯化钙、甘油磷酸钙、氧化钙、硫酸钙等均可用,强化时均以元素钙计
	葡萄糖酸钙	谷类及其制品,饮料	18～36g	
	碳酸钙 生物碳酸钙	谷类及其制品,饮料	4～8g	
		饮液及乳饮料	1～2g	
		婴幼儿食品	7.5～15g	
		强化乳饮料	0.52g	
	乳酸钙	谷类及其制品,饮料	12～24g	
		婴幼儿食品	23～46g	
	磷酸氢钙	谷类及其制品,饮料	10～20g	
		婴幼儿食品	19～38g	
	锌:硫酸锌 乳酸锌	乳制品	130～250mg	1. 以元素锌计强化量:饮料10～20mg/kg,谷类及其制品10～20mg/kg,乳制品30～60mg/kg,婴幼儿食品25～70mg/kg 2. 各种锌盐(含结晶水)中锌元素含量:硫酸锌22.7%,葡萄糖酸锌12.83%,乳酸锌22.2% 3. 还可采用氯化锌、氧化锌、醋酸锌,强化时均以元素锌计
		婴幼儿食品	113～318mg	
		谷类及其制品,饮料	40～80mg	
		食盐	500mg	
		饮液及乳饮料	22.5～44mg	
	乳酸锌	强化乳饮料	50mg	
	葡萄糖酸锌	乳制品	230～470mg	
		婴幼儿食品	195～545mg	
		谷类及其制品,饮料	80～160mg	
		食盐	500mg	

续表

种　类	品　种	使　用　范　围	每 kg 使用量	备　注
矿物质类	碘:碘化钾	食盐	30～70mg	1. 碘化钾中含碘量为 76.4%,以元素碘计,强化量为 20～50μg/kg 2. 限于地方性甲状腺肿地区食用 3. 强化量为 250～480μg/kg
		婴幼儿食品	0.3～0.6mg	
	硒:亚硒酸钠 硒酸钠	食盐	7～11mg	1. 亚硒酸钠中硒含量为 45.7%,以元素硒计,强化量为 3～5mg/kg 2. 强化量为 50～200μg/kg 3. 也可用硒酸钠,其中硒含量为 41.8%
		口服液	110～440mg	
	富硒酵母	饮液	30μg/10ml	以硒计作为营养强化剂硒源,但必须在省级部门指导下使用
	硒化卡拉胶	丸,胶囊	20μg/丸,胶囊	
	镁:硫酸镁	乳制品	3000～7000mg	以元素镁计强化量,乳制品、婴幼儿食品为 300～700mg/kg
	氯化镁	婴幼儿食品	2000～5800mg	
	铜:碳酸铜	乳制品	5.7～7.5mg	以元素铜计强化量,乳制品、婴幼儿食品为 3～4mg/kg
	硫酸铜	婴幼儿食品	7.5～10mg	
	锰:氯化锰	乳制品	1.08～4.32mg	以元素锰计强化量,乳制品、婴幼儿食品为 300～1200mg/kg
	硫酸锰	婴幼儿食品	1.32～5.26mg	

参考文献

[1] Johnson, J. C., "Food Additives Recent Deveiopments", Noyes Data Corporation, 1983.

[2] 《中国强制性标准汇编·食品卷》,中国标准出版社,北京,1994 年。

[3] 中国食品报,(1995.1.23)。

[4] 尤新,中国食品添加剂,(1),1～5(1994)。

[5] *Chemicals Market*, (1993.7.12).

[6] FAO (ed.), "Compendium of Food Additive Specification", vol. 1～2, FNP, No. 52/1, No. 52/2, 1992; Add. 1, 1992; Add. 2, 1993; FAO/WHO Press, Rome.

[7] Committee on Food Chemicals Codex, "Food Chemicals Codex", 3rd ed., 1981; 1st suppl., 1983; 2nd suppl., 1986; 3rd suppl., 1991; 4th suppl., 1993; National Academy Press, Washington, D. C..

[8] The National Archives of The USA, "Code of Federal Regulutions", National Academy Press, Washington, D. C., April, 1994.

[9] 日本厚生省,"第六版食品添加物公定書",广川書店,1992.

[10] Richard J. Lewis, "Food Additives Handbook", Van Nonstrand Reinhold, N. Y., 1989.

[11] 凌关庭等,《食品添加剂手册》,化学工业出版社,北京,1989 年。

[12] FAO/WHO (ed.), "Food Additives", 1st ed., FAO/WHO Codex alimentarius, vol. XIV, FAO/WHO Press, Rome, 1983.

[13] FAO/WHO (ed.), "FAO/WHO Food Additives Data System", FNP No. 3. 1984; Rev. 1, 1985; Add. 1, 1985; Add. 2, 1987.

[14] Hanssen, M., Marsden, J., "E for Additives", Thorsons Publishing Group, 1990.

[15] FAO/WHO(ed.), "Discussion Paper on the Internation Numbering System for Food Additives", FAO/WHO Press, Rome, 1984.

[16] Hall, R. L. et al., "List of GRAS Substances as Published in Various Issues", *Food Technol.*, **14**(10), 488(1960); **15**(12), 20(1961); **19**(2), 151(1965); **24**(5), 25(1970); **26**(5), 35(1972); **27**(1), 64(1973); **27**(11), 56(1973); **28**(9), 76(1974); **29**(8), 70(1975); **31**(1), 65(1977); **32**(2), 60(1978); **33**(7), 65(1979); **38**(10), 66(1984); **39**(11), 108(1985).

[17] FAO/WHO(ed.), "Guide to JECFA Specification", FNP No. 5, 1978; Rev. 1, 1983; Rev. 2, 1991, FAO/WHO Press, Rome.

[18] "制定食品添加剂通用法典标准的几点说明以及将 JECFA 的 ADI 值换算出最大使用量的基本理论",中国食品卫生监督,(2),10～12(1994)。

[19] 凌关庭,上海食品科技,(3),16～24(1986)。

[20] Commission of the Europen Comminities, "Report of the

Scientific Committee for Food on Sweeteners", (12), 11 (1987).
[21] Q. 芬尼马著，王璋等译，《食品化学》，第2版，中国轻工业出版社，北京，1991年。
[22] Toylor, R. J., "Food Additives", John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1980.
[23] Clyaesdule, F. M. et al., "Food, Nutrition and You", Prentice-Hall Englewood Cliffs, N. J., 1977; Fennema, O. R., 王璋等译，《食品化学》，第2版，中国轻工出版社，北京，1991年。
[24] 徐重义等，全国食品添加剂通讯(2)，1～3(1993)。
[25] 尹宗伦，中国食品添加剂，(1)，6～7(1994)。
[26] "推荐的每日膳食中营养素供给量的说明"，营养学报，**12** (1)，1～9(1990)。
[27] "美国新的营养标示法"，中国食品工业，1(1)，20～27 (1994)。
[28] "IFT Nutrition Division Bioaviability of Vitamins in food", *Food Technol.*, Oct. 192～221(1988).
[29] *Food Austraria*, (5), 742～745(1989).
[30] 世界科技译报，(10)，1994。
[31] 尤咏伟，上海食品添加剂，(1)，1～7(1990)。
[32] 伊佩玉等，全国食品添加剂通讯，(1)，8～9(1993)。
[33] 中国食品报，(1995.1.9)。
[34] 東京都生活文化局消費者部安全救済科"食品添加物の安全性に関する文献調査"，(その5)107～117頁，日本食品添加物協会，昭58.
[35] 夏寒明，"硒研究的最新进展概况"，中国食品报，(1995.2.10)。
[36] 宋国安，食品工业，(2)，37～38(1993)。
[37] Lyn O'Brien Nabors et al., "Alternative Sweeteners", 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., N. Y., 1991.
[38] US 3492131(1970,1,27) Schlatter, J. M..
[39] Mayer, D. G., Kemper, F. H., "Acesulfame-K", Marcel Dakker, INC., N. Y., 1991.
[40] US 4262032(1981,4,14) Levin, G. V..
[41] US 4411925(1983,10.25), Brenner, T. M., Hendrick M. E..
[42] 黄应森，全国食品添加剂通讯，(4)，21～24(1993)。
[43] 崔汉均等，全国食品添加剂通讯，(4)，18～21(1993)。
[44] US 3087821(1963,4,30), Horowitz, R. M., Gentili, B..
[45] Bar, A. et al., *Food Science and Tech.*, **23**, 371～376 (1990).
[46] Takemoto, T. et al., *Yakugaku Zasshi*, **103**, 1151～1173 (1983).
[47] 刘钟栋，全国食品添加剂通讯，(2)，52～53(1993)。
[48] Yamaguchi, S., "The Umami Taste", in Bondreau, J. C. (ed.), "Food Taste Chemistry", pp. 33～51, American Chemical Society, Washington, D. C., 1979.
[49] *Biotimes*, (3), 8～9(1994).
[50] 安家驹，全国食品添加剂通讯，(1)，1～4(1992)。
[51] 曲喜庆等，全国食品添加剂通讯，(2)，40～41(1993)。
[52] 李树殿，全国食品添加剂通讯，(1)，4～6(1991)。
[53] 王敬勉等，全国食品添加剂通讯，(1)，40～47(1993)。
[54] 李部雄等，全国食品添加剂通讯，(3)，39～42(1992)。
[55] 胡隆基，全国食品添加剂通讯，(1)，4～6(1991)；(2)，32～38(1992)。
[56] 伊佩玉等，食品科学，(2)，15～17(1994)。
[57] 吴拾莉等，全国食品添加剂通讯，(3)，90～93(1992)。
[58] Hudson, B. J. F. (ed.), "Food Antioxidants", Elsevier Science Publishers Ltd., London & N. Y., 1990.
[59] Wagner, M. K. et al., *Food Technol.*, **43**(1), 143～147 (1989).
[60] 钟振声等，全国食品添加剂通讯，(3)，35～37(1992)。
[61] 吴仲儿等，全国食品添加剂通讯，(3)，37～39(1992)。
[62] 王芝等，全国食品添加剂通讯，(4)，9～11(1991)。
[63] 金叶俊，《食品添加剂》，华东化工学院出版社，上海，1992年。
[64] US 4164592(1979), Madison, B. L. et al..
[65] US 4209468(1980), Shulman, J. I..
[66] US 4222883(1980), Clinton, E..
[67] 黎碧娜等，全国食品添加剂通讯，(4)，5～6(1993)。
[68] 尚逐存等，全国食品添加剂通讯，(3)，32～35(1992)。
[69] US 4157984(1979), 4218485(1980), 4232122(1980), 4264509(1981), Zilliken, F. W..
[70] *New Food Industry*, **34**(11), 37～39(1992).
[71] Matcalfe, D. D., "Food Allergy", pp. 32～45, Boston Blackwell Scientific Publications, 1991.
[72] 石明孝等，全国食品添加剂通讯，(4)，15～16(1993)。
[73] 李远志等，全国食品添加剂通讯，(4)，41～42(1993)。
[74] 陈顺伟等，全国食品添加剂通讯，(1)，41～45(1992)。
[75] 袁锡琳等，全国食品添加剂通讯，(2)，9～12(1993)。
[76] 杭玉林等，全国食品添加剂通讯，(2)，37～40(1993)。
[77] 刘玉麒等，全国食品添加剂通讯，(2)，34～37(1993)。
[78] 夏文水等，无锡轻工业学院学报，**12**(2)，111(1993)。
[79] 冯德清，中国食品添加剂，(1)，65～67(1994)。

基本参考文献

1. Smith, J., "Food Additives User's Handbook", AVI, N. Y., 1991.
2. FAO/WHO, "Compendium of Food Additive Specifications", vol. 1～2, 1992; Add. 1, 1992; Add. 2, 1993, Rome.
3. Grendy, T. H., "Developments in Sweeteners", Elsevier, London, 1987.
4. Grendy, T. H., "Progress in Sweeteners", Elsevier, London, 1989.
5. Charalambus, G. et al., "Food Emulsifiers", Elsevier, Amsterdam, 1987.
6. Fox, P. F., "Food Engymology", vol. 2, Elsevier, London, 1991.
7. Harris, P., "Food Gels", Elsevier, London, 1990.
8. Wan, P. J., "Food Emulsion and Foams", American Institute of Chemical Engineers, 1990.

9. Van, G. M. A., "Starch Conversion Technology", 1985.
10. Altschu, A. M., "Low Colorie Foods Handbook", Dekker, N. Y., 1993.
11. Hudson, B. J. F., "Food Antioxidants", Elsevier, London, 1990.
12. 藤原喜久夫等,"食品衛生ハンドブック",東京南江堂, 1992.
13. Richard, J. L., "Food Additives Handbook", Van Nonstrand Reinhold, N. Y., 1989.
14. Branen, A. L., "Food Additives", Marcel Dekker, Inc., N. Y., 1990.
15. FAO (ed.), "Summary of Elvaluation Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives", 1956～1993 (First through Fotty Fivest Meetings), FAO, UN, Rome, 1994.
16. Branen A. L., et al., "Food Additives", Marcel Dekker, Inc., N. Y., 1990.
17. 凌关庭、王亦芸、唐述潮编,《食品添加剂手册》,第 1 版第 3 次印刷,上、下册,化学工业出版社,北京,1995 年。

shipin wuran

食品污染 Food Contamination

张 篪 中国农业大学
朱彤霞 中国农业大学

1. 概述 …… 914
2. 化学农药对食品的污染 …… 914
2.1. 化学农药污染食品的途径 …… 914
2.1.1. 农田作物喷洒农药 …… 914
2.1.2. 动植物对农药的富集作用 …… 914
2.2. 污染食品的主要几类农药 …… 914
2.2.1. 有机氯杀虫剂 …… 914
2.2.2. 有机磷杀虫剂 …… 915
2.2.3. 氨基甲酸酯类杀虫剂 …… 916
2.2.4. 拟除虫菊酯类杀虫剂 …… 916
2.2.5. 有机汞和有机砷杀菌剂 …… 916
2.2.6. 作为熏蒸剂的农药 …… 917
2.2.7. 除草剂 …… 917
2.3. 对一些主要农药残留限量的规定 …… 917
3. 有毒金属以及氯等对食品的污染 …… 918
3.1. 砷的污染 …… 918
3.1.1. 对食品的污染 …… 918
3.1.2. 毒性 …… 918
3.1.3. 在食品中的允许残留量 …… 918
3.2. 铅的污染 …… 918
3.2.1. 对食品的污染 …… 918
3.2.2. 毒性 …… 918
3.2.3. 食品中的允许量 …… 919
3.3. 镉的污染 …… 919
3.3.1. 对食品的污染 …… 919
3.3.2. 毒性 …… 919
3.3.3. 允许摄入量 …… 919
3.4. 汞的污染 …… 919
3.4.1. 食品污染 …… 919
3.4.2. 毒性 …… 919
3.4.3. 食品中的允许量 …… 920
3.5. 氟的污染 …… 920
3.5.1. 食品污染 …… 920
3.5.2. 中毒机理 …… 920
3.5.3. 食品中的允许量 …… 920
3.6. 铬的污染 …… 920
3.6.1. 食品污染 …… 920
3.6.2. 毒性 …… 920
3.6.3. 食品中的允许量 …… 920
3.7. 其他 …… 920
3.7.1. 酚 …… 920
3.7.2. 硒 …… 921
3.7.3. 粉煤灰 …… 921
4. 其他化学物质对食品的污染 …… 921
4.1. *N*-亚硝基化合物对食品的污染 …… 921
4.1.1. *N*-亚硝基化合物的有关性质 …… 921
4.1.2. 食品中亚硝基化合物的污染 …… 921
4.1.3. 食品污染亚硝基化合物对人类和动物的危害 …… 922
4.2. 多环芳族类化合物 …… 922
4.2.1. 污染食品的苯并[*a*]芘 …… 922
4.2.2. 苯并[*a*]芘污染食品后的危害 …… 922
4.2.3. 防止污染及去除食品中的污染物 …… 922
5. 包装容器和包装材料对食品的污染 …… 922
5.1. 塑料类容器及包装材料对食品的污染 …… 922
5.2. 橡胶材料对食品的污染 …… 922
5.3. 陶瓷容器和包装纸对食品的污染 …… 923
6. 食品的放射性污染 …… 923
6.1. 与食品污染有关的放射性物质 …… 923
6.2. 食品中放射性物质的来源 …… 923
6.3. 放射性核素污染食品的途径 …… 923
6.4. 放射性污染食品对人体健康的危害 …… 924
6.5. 食品中放射性物质的限量标准 …… 924
7. 食品添加剂对食品可能造成的污染 …… 924
7.1. 中国允许使用的食品添加剂 …… 924
7.2. 食品添加剂的管理分类 …… 925
7.3. 食品添加剂对食品的可能污染 …… 925
8. 食品的生物污染 …… 925
8.1. 昆虫及寄生虫污染食品 …… 925
8.1.1. 昆虫污染食品 …… 925

8.1.2. 寄生虫污染食品 …… 925
8.2. 食品的微生物污染 …… 925
8.2.1. 污染食品的细菌 …… 925
8.2.2. 污染食品的真菌 …… 927
8.2.3. 污染食品的病毒 …… 927
参考文献 …… 927
基本参考文献 …… 928

1. 概 述

食品污染即食品及其原料在生产（种植、养殖、收获）、加工、贮藏、运输及销售等过程中，接触有毒、有害物质而造成的污染[1]。污染食品的有毒、有害物质称为食品污染物。食品污染按其性质可以分为化学污染、生物污染和放射性污染三大类。

化学污染物来自化学农药、工业“三废”、食品添加剂、食品容器和包装材料等；生物污染包括昆虫、寄生虫虫卵和微生物污染，以后者最为重要；放射性污染主要来自地壳中天然放射性矿物和进入大气中的人工放射性微尘。

食品污染带来的后果，一是使食品失去食用价值和商品价值，造成巨大的经济损失，二是造成急、慢性食物中毒和引起致突变、致畸和致癌（简称“三致”）作用，严重威胁人类的健康。污染物对食品的污染，有的是直接的，而更多的是间接的。尤其是化学污染物常以元素或化合物的形式进入大气、土壤和水等环境中。随着环境污染的日益严重，进入环境的有害物质来源更加广泛，种类繁多。这些污染物有的直接危害人体健康，更多的则是通过水生生物、水产品、动植物食物链，由低等生物向高等生物——动植物转移，最后进入人体。在这种转移过程中往往发生对污染物的富集作用（蓄积作用），逐级提高浓度，当加工成为人类食物时污染程度已很严重，因此，环境中即使是轻微的污染也可能造成食品的严重污染。可以说，人类食物正面临着日益严重的化学污染。由于环境污染给人类带来的灾难事故已经很多，如马斯河谷事件等八大事件，以及进入80年代以来的印度博帕尔毒气事件、切尔诺贝利核电站泄漏事件和莱茵河污染事件等[2]。在这些事件中，由于食品受到污染而造成的灾难约占1/3。在食品的化学性污染中，以农药和有毒金属的污染最为重要。

2. 化学农药对食品的污染

农药在防治病虫害，保护农作物，为人类提供高质量食品，以及消灭卫生害虫、控制疾病和改善人类生存环境方面均发挥着重要作用。全世界每年使用农药约2000kt，绝大部分用于农业，可以说现代农业生产离不开农药。农药制造业发展迅速，世界农药已经达到7000多种，其中毒理毒性明确、资料齐全者已有3000余种，包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂、杀鼠剂和植物生长调节剂等[3]。另一方面，随着农药的大量使用，使土壤、水和农作物受到不同程度的污染，以致食品受到农药污染已成为不可避免的事实，人类健康也因此受到威胁。据不完全统计，全世界每年约有75万人发生农药中毒，死亡人数达14000人[4]。因此，充分了解农药对食品污染的途径，农药污染食品对人体健康造成的危害，以及农药在食品中的最大残留限量等是十分必要的。

2.1. 化学农药污染食品的途径

在进入人体的化学农药中，90%是来自食物。多种农药均可在食物中被检测到。

2.1.1. 农田作物喷洒农药

喷洒在农作物上的农药残留在植物体内，而被污染的植物作为食品原料或饲料最终进入食品。喷洒的农药中约有40%～60%落入土壤，其中，大部分集中在耕作层，其在土壤中的分布深度与农药的溶解度有关，溶解度愈大分布就愈深，如可在100cm深处检测到六六六。土壤中的农药又通过植物的根进入植物体内。

2.1.2. 动植物对农药的富集作用

农药厂排出的废水和农药粉尘污染了水体，而水产品大多有较强的富集化学农药的作用，有时水产品中的农药含量可比水体中高数千倍乃至数万倍，因此，即使水中农药含量很低也可能导致水产品的严重污染。蛋鸡和奶牛对来自饲料中的农药也有类似的富集作用，使蛋和奶中含有农药，但这种富集作用不如水产品强。

2.2. 污染食品的主要几类农药

2.2.1. 有机氯杀虫剂

农业上常用的有机氯杀虫剂有六六六、滴滴涕（DDT）、林丹、毒杀酚、氯丹、艾氏剂和狄氏剂等，过去用得最多、污染最严重的是六六六、DDT和林丹。鉴于六六六和DDT残留时间较长及其毒性，中国已于1983年停止使用。另见杀虫剂。

2.2.1.1. 性质 有机氯杀虫剂的化学稳定性极高，在土壤中不易分解，可残留几年到数十年，如DDT消失95%需要3～30年。狄氏剂需5～25年，林丹需3～

10年，有的如DDT已禁用多年，但至今还能在土壤和作物中检测到，预计到2020年才能基本消除[5]。有机氯农药具有强的脂溶性，不溶或微溶于水。因此，在生物机体中主要蓄积在脂肪或含脂较多的部位，在碱性环境或在铁、铅、铬等盐类的作用下容易分解失效。

2.2.1.2. 有机氯农药污染食品引起的中毒　有机氯农药可经呼吸道、皮肤或消化道进入体内，然后大部分在脂肪组织中蓄积，尤其是在肾周围脂肪和大网膜脂肪中最多。六六六、狄氏剂和艾氏剂主要作用是抑制乙酰胆碱酶，使乙酰胆碱积累而中毒。六六六亦可产生神经毒素。

(1) 急性中毒　有机氯农药属中毒或低毒，DDT口服引起的急性中毒主要表现为中枢神经系统中毒，初期出现易急惹性肌肉振颤，继之出现阵发性及强直性抽搐，最后可因全身麻痹而死亡，死亡动物可见肝脏肿大，肝细胞脂变和坏死。人的口服致死量为150mg/kg体重，当达6～10mg/kg体重时即出现中毒症状。人的中毒剂量为17mg/kg体重，致死剂量(70kg体重)六六六为28g，其异构体γ-六六六为5g。

(2) 慢性中毒　DDT与六六六主要影响神经系统及骨髓障碍等，DDT (1～50mg/kg)喂小鼠或大鼠时能引起肝脏病变，如肝肿大、脂肪浸润，随着剂量增加病变也加重，甚至可引起局部坏死，还可能出现不同程度的贫血、白细胞增高和中枢神经系统病变等。DDT在人体蓄积后，通过胚胎或母乳传给后代，其主要代谢物DDE毒性更大，可能发生致畸作用，能促进肝功能氧化酶活性等。DDT和六六六较高剂量时可引起小鼠发生肝癌。

2.2.1.3. 有机氯农药在食品和人体中的残留　由于多年使用有机氯农药导致土壤的蓄积和残留，因此，这些农药通过生物链而进入食物中。各类食品中农药蓄积量不同，动物食品中除乳类外残留量均较植物性食品高。随着这类农药被禁止使用，蓄积量逐年下降，但六六六下降比DDT慢，据1992年测定结果表明，食物中DDT含量比1990年有所下降，而六六六则无明显差别[6]。

中国规定的食品中DDT和六六六允许的残留量标准列于表1中[7]。

表1　食品中DDT和六六六允许残留量，mg/kg

食物名称	DDT	六六六
粮食	≤0.2	≤0.3
蔬菜	≤0.1	≤0.2
肉		
脂肪含量>10%	≤0.2	≤0.4
脂肪含量<10%	≤2.0	≤4.0
鱼	≤1.0	≤2.0
牛乳	<0.1	<0.1

人体中的有机氯农药90%以上来自食物，主要蓄积在人乳和肝脏中，母体中蓄积的农药可以通过胎盘进入胎儿，使新生儿脂肪组织中含有有机氯农药。

2.2.1.4. 食品中DDT和六六六的去除　如果食品中的DDT和六六六超过规定标准，可以通过去皮壳处理，因皮壳中残留量较高，如小麦加工成面粉后可去除50%左右，苹果、梨和番茄去皮后DDT几乎100%可以去除。另外加热也是一个行之有效的办法，粮食中的六六六经过加热处理可下降34%～56%左右，DDT可下降13%～49%，各类食品经加热六六六去除率平均为40.9%，DDT平均为30.7%[8]。

2.2.2. 有机磷杀虫剂

在农业上使用过的有机磷杀虫剂有高效高毒品种，如对硫磷、内吸磷、甲拌磷等；高效低毒低残留的有乐果、敌百虫、杀螟松、倍硫磷；毒性极低的有马拉硫磷、双硫磷、氯硫磷、锌硫磷、碘六磷、地亚农和灭螺松等。

有机磷农药化学性质不稳定，施用后逐步降解，其降解速度与温度成正比，与酸碱度关系密切，在酸性介质中降解较碱性介质慢。在氧化剂或食物的酶作用下易被氧化形成具P═O键的化合物，使毒性增强；含有硫醚键—S—的化合物还可被氧化为亚砜 —S(═O)— 或砜 —S(═O)(═O)— 型的化合物，如甲拌磷砜和亚砜具有较强的水溶性、内吸性及毒性。另见杀虫剂。

2.2.2.1. 有机磷农药对食品的污染　有机磷农药主要污染植物性食物，如水果、蔬菜等，含芳香族物质的植物更易受污染，且残留时间长，尤其是胡萝卜对有机磷农药有较高的蓄积作用。粮食中有机磷农药的降解速度与温度和水分成正比。

2.2.2.2. 食品污染有机磷农药引起的中毒　有机磷农药进入人体后即进入血液和淋巴，经血液循环达到各器官，肝脏最多，肾、肺和骨次之，肌肉及脑最少，属神经毒。主要中毒机理是抑制胆碱酯酶活性，使之失去分解乙酰胆碱的功能。如对硫磷先氧化脱硫形成对氧磷，然后与胆碱酯酶结合形成磷酰化胆碱酯酶并分解出胆碱。二者结合牢固难以再分解，从而胆碱酯酶活性被抑制，不能将神经活动产生的乙酰胆碱水解而在突触处积累，乙酰胆碱对神经产生过多的刺激作用，诱发一系列神经系统症状。另外，有机磷化合物还能与溶酶体膜上的胆碱酯酶结合，使溶酶体破坏并释放出磷酸酶及β-葡萄糖苷酸酶，从而抑制丝氨酸酶等，也导致毒性反应。

(1) 急性中毒　临床症状表现为中枢神经系统功能失常，轻度中毒时头昏、无力、胸闷、多汗、恶心、食欲不振、瞳孔缩小、血胆碱酯酶活性下降20%～30%。中度中毒时，除上述症状加重外还有呕吐、流涎、腹痛腹泻、

轻度呼吸困难、血压和体温升高等，血胆碱酯酶活性降低50%～70%。重症中毒时，瞳孔小似针尖、呼吸极度困难、紫绀、肺水肿、大小便失禁、昏迷等，血胆碱酯酶活性降低75%以上。

(2) 慢性中毒 为迟发性神经毒，急性中毒患者在康复后又发生肌肉无力、下肢发软、记忆减退等症状。对于有机磷农药引起的视觉机能损害，对生殖能力、免疫功能的影响以及“三致”问题，引起人们的广泛重视。

2.2.2.3. 食物中有机磷农药的消除 通过清洗、加工、加热等环节，食物中的有机磷农药含量可以大大降低，如污染马拉硫磷的马铃薯，经洗涤可去除95%，去皮后则可去除99%，在碱性条件下更易去除。

2.2.2.4. 食物中允许的残留量 见2.3.。

2.2.3. 氨基甲酸酯类杀虫剂

这类杀虫剂是一种*N*-取代氨基甲酸酯类化合物，1956年起推广使用，目前已供使用或重点试验的品种也有50余种。另见杀虫剂。用于农业的杀虫剂为*N*-烷基的化合物；用作除草剂的是*N*-芳香基的化合物。

2.2.3.1. 氨基甲酸酯类杀虫剂污染食品引起的中毒 其机理是抑制胆碱酯酶，但与有机磷制剂不同的是抑制作用是竞争性和可逆性的。这类农药与乙酰胆碱大小和形状相似，与乙酰胆碱竞争胆碱酯酶结合形成复合体，但结合不牢固，被结合的酶在10min后即可渐次恢复，几小时后可完全恢复。因此，氨基甲酸酯类是一种抑制胆碱酯酶的神经毒。

(1) 急性中毒 症状为流泪、流涎、瞳孔缩小及颤动等，大剂量中毒时表现为深度麻痹并有严重呼吸困难，不同种的化合物毒性有明显差异，*N*-烷基氨基甲酸酯类毒性高，*N*-芳香基氨基甲酸酯类毒性较低。

(2) 慢性中毒 这类化合物的“三致”作用尚在研究中，一些氨基甲酸酯可在酸性条件下与亚硝酸盐生成亚硝胺类化合物，对动物和人的健康是一个潜在的危险因素，但由于该类杀虫剂在环境中残留时间短，是否能对动物和人的健康造成危害尚不清楚。

2.2.3.2. 允许残留量 这类农药在作物上残留时间一般约4天，在蓄禽肌肉及脂肪中明显蓄积约7天，残留量极低，土壤中为8天，最多不超过14天。世界卫生组织规定的允许残留量为(mg/kg)：稻米、小麦5；全麦粉和根茎类2；家禽和蛋0.5；奶制品0.1。西维因的日允许量为0.01mg/kg体重。

2.2.4. 拟除虫菊酯类杀虫剂

这是一类继有机氯、有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂之后的一类新的杀虫剂农药，其主要成分是由天然除虫菊提取的除虫菊素，对昆虫有高效速杀作用，其化学性质不稳定，残效短。拟除虫菊酯是人工合成的类似除虫菊素类的化合物。目前使用的主要有：丙烯菊酯、胺菊酯、氯菊酯、溴氰菊酯及氰戊菊酯等（另见杀虫剂）。

(1) 拟除虫菊酯类农药对食品的污染 这类农药毒性虽低，但如与有机磷农药混合使用时，可因拟菊酯的水解速度减慢而增强其毒性，使中毒加重。拟菊酯类农药使用后大约有15～30天的残留期，对蔬菜和将成熟的水果可造成污染。因此，应在采收前15天停止施药。

(2) 拟除虫菊酯类农药污染食品后引起的中毒 其对机体的毒性主要作用于神经系统，特别是脑和脊髓。这类农药对哺乳动物毒性低，试验大鼠经口LD_{50}为135～4600mg/kg体重，小鼠经口LD_{50}为2000mg/kg体重，人口服2.5%溴氰菊酯乳剂25mL出现中毒症状。中毒症状为呕吐、恶心、呼吸急促、脉搏迟缓。重度中毒时昏迷、心率加快、血压升高、瞳孔极小、呼吸困难、肺水肿、抽搐、大小便失禁及呼吸麻痹等，可因反复抽搐发作和昏迷而死亡。

2.2.5. 有机汞和有机砷杀菌剂

这两类农药对高等动物均具有剧毒，在土壤中残留的时间很长，半衰期可达10～30年，是污染环境造成食品残毒的重要农药。另见杀菌剂。

2.2.5.1. 有机汞杀菌剂 在中国由于出现过中毒事故，1973年国务院已决定停止生产和使用这类农药。

(1) 曾用过的有机汞杀菌剂有氯化乙基汞（西力生）、醋酸苯汞（赛力散）、磺胺汞（富民隆）等。磷酸乙基汞用以防治稻瘟病和麦类赤霉病。有机汞农药进入土壤后被分解为无机汞，可长期残留在土壤中，也可被微生物转化为甲基汞后由植物吸收而进入食物链。

(2) 有机汞既可造成急性中毒，又可在人体内蓄积而产生慢性中毒。烷基汞的毒性最强，在脑中蓄积最为明显，其次是肝脏和肾脏，还可破坏染色体，因而有致突变和致畸变作用。

汞中毒主要危害神经系统和肾脏。急性中毒症状是恶心呕吐、腹痛腹泻、口腔粘膜溃疡、牙龈炎、精神异常、肾区疼痛等。慢性中毒症状主要是神经系统症状，如头痛、失眠、恶梦、记忆力减退、肝脏受损害等。

(3) 有机汞杀菌剂残留在鱼、肉、蛋类及肝脏中90%以上为甲基汞形式；在谷粒中各部分含量为谷壳>糙米>白米，米中的汞不易除去；鱼对汞有较强的蓄积作用，因此，鱼是汞污染的最主要的食品。日本水俣病就是由汞污染的鱼所引起的。

(4) 允许的残留量，见3.4.3.。

2.2.5.2. 有机砷杀菌剂 农业上用作防治水稻纹枯病的主要是甲基砷酸锌，过多地使用则污染土壤造成稻谷中残留。

有机砷可在体内长时间蓄积，其量较有机汞低，可引起慢性中毒，体内蓄积量最高的是毛发，其次是肾脏和淋

巴。在机体内可还原成 3 价砷而增强毒性，还可引起癌变。

2.2.6. 作为熏蒸剂的农药

这类农药或易挥发或本身就是气体，用于粮仓、粮食加工及部分果蔬防虫和防霉变。常用的有氯化苦、磷化氢、磷化铝、溴甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、二氧化硫、二硫化碳等。这类农药由于挥发性较强不易在食物中残留，对消费者不易造成急性毒性。几种熏蒸剂农药的毒性如下。

(1) 磷化氢和磷化铝　是目前使用较多的一类熏蒸剂，其毒性主要是损害中枢神经系统，损伤微血管内皮，造成脑、心、肺、肾等损伤。人在 10mg/m³ 浓度的环境中呼吸 6h 可产生急性中毒，吸入浓度为 409～846mg/m³ 时，可在 0.5～1h 内死亡，尸检可见内脏严重充血和出血，心、肝、肾脂肪变性。

(2) 二氯乙烷　口服 15～20mL 即可致死，慢性毒性大于四氯乙烷，人在浓度为 100mL/m³ 环境中有易倦、头痛失眠、植物神经系统功能紊乱等症状。

(3) 二硫化碳　主要从呼吸道吸收，对人畜有强烈的神经麻醉作用，导致神经细胞死亡，空气中含量达 0.1%～0.385%时，呼吸 30～60min 即可导致死亡，慢性中毒也是损害神经系统。熏蒸剂在粮食及制品中的允许残留量见表 2。

表 2　熏蒸剂农药在粮食及其制品中的允许残留量，mg/kg

粮食及其制品	二硫化碳	四氯化碳	1,2-二溴乙烷	1,2-二氯乙烷	溴甲烷
原粮	10	50	20	50	50
粮食碾磨加工品	2	10	5	10	10
粮食熟食制品	0.5	0.05	0.1	0.1	0.1

2.2.7. 除草剂

目前常用的除草剂有均三苯类、苯氧乙酸类、醚类、取代脲类及氨基甲酸酯等 300 多种，中国生产的有除草醚、2，4-D、敌稗、西玛津、氟乐灵和取代脲类除草剂等，产量约占农药的 20%。另见除草剂。

(1) 对食品的污染　除草剂通过植物吸收而污染食品，但由于这类农药施用量较少，易被土壤微生物分解，因此，在作物中的残留量极低，粮食中的少量残留也易在加工中消除，中国尚未规定食品中允许的残留量。

(2) 毒性　这类农药对人畜的急性毒性较低，很少发生急性中毒，尚未发现体内蓄积，但有些农药的杂质，如 2，4，5-T 中存在的 4-氯二苯并二噁英具胚胎毒性，引起致畸，在环境中稳定，因此，有些国家已禁止使用。另有几种因发现有致癌作用也已禁用，如苯胺灵、杀草强和伏草隆等。

2.3. 对一些主要农药残留限量的规定

为了保护人体健康，防止农药污染食品后导致中毒，对目前使用的主要农药在食物中的残留限量作了具体的规定。中国及 FAO/WHO 对常用农药日允许摄入量的规定见表 3[9,10]。在主要食品中农药最大允许残留量见表 4[10]。

表 3　中国常用农药的日允许摄入量，mg/kg 体重

农药名称	中国规定	FAO/WHO 规定
氧乐果	0.0005	0.0003
杀螟硫磷	0.001	0.05
敌敌畏	0.004	0.004
滴滴涕	0.005	0.02
林丹	0.0125	0.008
马拉硫磷	0.02	0.02
乙酰甲胺类	0.02	0.03（乙酰甲胺磷）
溴氰菊酯	0.01	0.01
氯氰菊酯	0.05	0.05
甲基对硫磷	0.001	0.02
五氯硝基苯	0.001	0.007
对硫磷	0.005	0.005
氰戊菊酯	0.001	0.02
乐果	0.02	0.01
代森类	0.025	0.03
甲萘威	0.01	0.01
克百威	0.01	0.01

表 4　主要食品中农药的最大允许残留量，mg/kg

农药名称	原粮	稻米	蔬菜	水果	食用油、肉蛋	茶叶
辛硫磷	0.05		0.05	0.05		
敌百虫	0.1		0.1	0.2		
甲胺磷		0.1				0.5
乙酰甲胺磷	0.2		0.2	0.5		
二嗪磷	0.1		0.5	0.5		
杀螟硫磷	0.4		0.4	0.4	不得检出	
甲拌磷	0.02		不得检出	不得检出	不得检出	
倍硫磷	0.05		0.05	0.05	0.01	
敌敌畏	0.1		0.1	0.2	不得检出	
乐果	0.05		1.0	1.0	不得检出	
马拉硫磷	3		不得检出	不得检出	不得检出	
对硫磷	0.1		不得检出	不得检出	0.1	
二氯苯醚菊酯	1.0		1.0	2.0		
甲萘威	1.0		2.0	2.5	0.5	
百菌清	0.2		1.0	1.0		
多菌灵	0.5		0.5	0.5		

3. 有毒金属以及氟等对食品的污染

污染食品的有毒金属主要有汞、砷、铅、铬和镉等，氟虽然不是金属元素，但为了讨论方便，也归并在这里。这些有毒金属离子可以引起人类的各种疾病，造成对健康的严重危害。有机金属化合物要比其母体毒性更大，如汞、铅和锡，但砷是例外。有机金属化合物对人的毒性效应主要表现在对中枢神经系统的损害。

3.1. 砷的污染

3.1.1. 对食品的污染

3.1.1.1. 砷在环境和食物中的分布 砷广泛存在于环境中，在农业中也有应用，在动植物体内均有存在，因而，食物中砷的污染几乎是不可避免的，但含量少于0.5mg/kg。除了能富集砷的水产品外，一般很少超过1mg/kg。根据中国检测的平均结果是(mg/kg)[7]：稻谷0.28，米0.14，蔬菜0.04，畜肉0.013，调味品（酱油醋）95%样品含砷量在0.5以下。海洋生物对砷有较强的富集作用，一般鱼含砷(mg/kg)1.1、虾3～10、龙虾70、对虾170。植物吸收砷的量，不仅取决于土壤中砷的含量，也取决于植物种类和土壤的性质。

3.1.1.2. 砷污染食品的途径

(1) 含砷农药污染 某些含砷农药如砷酸铅、砷酸钙等无机砷和甲基砷酸锌、甲基砷酸钙等有机砷常用于防治水稻纹枯病，过量使用即造成稻米中含砷。

(2) 工业含砷废水 用工业含砷废水灌溉即可污染作物，如灌溉水中含砷1mg/L，则稻米中含砷量可达1.77mg/kg，为对照区的2.1倍。

(3) 加工过程中污染 主要因使用不符合卫生标准的含砷添加剂或食品加工的辅助剂而造成污染。

(4) 容器 误用盛过含砷农药的包装物包装食物或食物原料，或用含砷颜料印制包装纸或包装袋包装食品而造成污染。

3.1.2. 毒 性

砷元素本身无毒性，但它的化合物均具毒性，尤其是3价砷毒性最高，长期摄入蓄积后造成毒害。砷是一种一般的原生质毒物，砷的毒性作用是键合巯基，抑制酶的活性，特别是影响细胞的代谢和呼吸作用。

(1) 急性毒性 主要症状为恶心呕吐、腹痛腹泻，甚至发展到血性腹泻等胃肠炎症状。摄入量过大时可出现中枢神经系统麻痹、四肢疼痛、痉挛、意识丧失而死亡。

(2) 慢性中毒 症状为皮肤过度角化、色素沉着、末梢神经炎、肢体血管痉挛而坏死，砷还有致癌作用，长期接触或摄入引起皮肤癌。

3.1.3. 在食品中的允许残留量

中国规定食品中总砷的允许残留量为（mg/kg ≤）[7]：原粮0.7，食用植物油0.1，调味品（酱油、食醋）0.5，味精0.5，冷饮食品0.5，果蔬0.5，肉、蛋（去壳）0.5，牛乳0.2，淡水鱼0.5，发酵酒0.5。海产品中无机砷允许残留量为：鲜鱼0.5，鲜贝1.0，藻（干）2.0，甲壳类（鲜）1.0，甲壳类（干）2.0，其他海产（鲜）1.0。世界卫生组织规定糖1，油0.1。

3.2. 铅的污染

3.2.1. 对食品的污染

在重金属污染造成的危害中铅是最具有潜在毒害的元素之一[11]。对成年人来说，在人体摄入的铅总量中，以食物形式摄入的占76%，其他如呼吸和皮肤吸收的只占24%[12]。因此，人体内的铅主要来自食物链。

3.2.1.1. 铅污染食品的量 土壤中铅的含量通常为2～200mg/kg，土壤对铅具有很大的化学容量，加之使用杀菌剂和杀虫剂，通过土壤污染农作物，一些作物的根对铅有强烈的富集作用[13]。粮食和蔬菜中铅的含量一般为0.2mg/kg左右，动物性食品略低一些，牛奶0.01～0.08mg/kg，鱼、肉小于0.01～0.7mg/kg。

3.2.1.2. 铅污染食品的途径

(1) 加工机具 加工用设备及管道材料中含铅，有些塑料管件用铅作稳定剂，在加工过程中进入食品。用传统的方法酿酒，以及某些用含铅焊锡焊封罐头，也使食品受到铅的污染。

(2) 食品添加剂 如制作松花蛋材料中含氧化铅，使松花蛋受到铅的污染。

(3) 食品包装材料 容器、食具等某些材料如陶瓷、搪瓷、马口铁等含铅，在一定条件下溶入食品，上釉陶瓷及粉彩食具盛放酸性食物和酒使铅溶出而造成污染，铅作为印刷油墨的干燥剂彩色印刷食品包装时，油墨颜料中的铅也容易进入食品。

(4) 汽车尾气 汽车燃料中含有的四乙基铅(TEL)是一种极毒的化合物，易挥发。含铅汽油燃烧时放出尾气污染空气，进而污染农作物而进入食物链，尤其是在公路两旁的田野受污染最为严重。

(5) 工业产生的“三废” 工厂烟囱排放的烟尘，开矿、冶炼等的含铅烟尘、废渣和废水污染农作物和水产品而使铅进入食物链。80年代全球铅的年开采量为3400～4000kt，其中50%可循环再利用，剩下一半则以不同形式进入大气、水和土壤中。污泥应用于农业是土壤铅污染的重要来源之一[13]。

3.2.2. 毒 性

食物中的铅被人体吸收后蓄积在骨骼中，平时不表

现毒性，当机体免疫力下降时铅从骨骼中释出而引起毒害。铅对人的毒性主要是神经毒，损害神经系统、造血器官、肾脏等，症状为食欲不振、失眠、头昏头痛、肌肉和关节酸痛，口有金属味，腹痛腹泻或便秘、贫血等，对心、肺、血管和内分泌等也有影响，尤其是对儿童的危害更大。铅中毒的儿童有视力发育迟缓、癫痫、脑瘫和视神经萎缩等永久性后遗症，四乙基铅可引起小鼠肝癌，铅的盐类引起大鼠肾脏肿瘤，大鼠经口 1000mg/kg 体重乙酸铅可诱发良性与恶性肾肿瘤[14]。

3.2.3. 食品中的允许量[7]

在冷饮食品、奶粉、炼乳、井盐矿盐、味精和酱类食品中含铅不得超过 1mg/kg，蒸馏酒、配制酒、食醋和酱油等不得超过 1mg/L。

3.3. 镉的污染

3.3.1. 对食品的污染

镉在所有食品和饮料的金属污染物中是最严重的一种，不仅由于它的高毒性，并且由于它在现代工业中应用广泛并具有较高的经济价值，因此，对环境的污染日益严重，估计每人每天摄入量约为 26～160μg。镉在生物体内蓄积性很强，在食品中的含量则因食物种类不同而不同。一般说来，动物性食品比植物性食品含量高，尤其是内脏。海产品中的蚶子、梭子蟹等含量更高一些。

食品中的镉来源于大气污染，这主要是工业区和公路上空的污染空气，土壤中的镉也是来源于工业污染物，如电镀厂的废水及所经河流的淤泥等都含有较高的镉，中国有大小电镀厂几万家，年产电镀污泥量在 1000kt 以上，流失的重金属达 100kt[15]。通过污水灌溉或以淤泥作肥料即可污染农田。某地区的调查表明，工业区小麦中镉含量比非工业区高 2.6 倍，鸡食管镉含量比非工业区高 1.2 倍，非工业区鸡食管镉含量比小麦高 4.1 倍，工业区高 1.9 倍，表明鸡食管对镉有富集作用[16]。

食物容器也是污染源之一。用硫酸镉及硫化镉作颜料或塑料稳定剂使食物容器带有镉，利用这种容器盛放食物尤其是酸性食物，将会使食物受到污染，严重者表现出中毒现象。

3.3.2. 毒 性

镉在人体内干扰铜、钴、锌等元素的正常代谢，从而抑制酶的活性，可引起急性中毒和慢性中毒，镉主要蓄积在肾和肝脏中，肾中的蓄积量占全身的 1/3，由于镉很少由粪便排出，所以镉在体内的半衰期长达 16～40 年。大米中含镉量达 0.59μg/g 就会引起肾脏障碍，肾功能受损抑制了维生素 D 的活性，维生素 D 正常代谢受到干扰就会防碍钙、磷在骨质中的正常沉着和贮存，导致骨软化进而发展成骨痛病，最典型的例子是日本的骨痛病事件，患者骨质疏松，易骨折，全身关节骨头疼痛难忍，饮食不进，衰弱疼痛而死亡。动物试验表明，镉还会引起“三致”。

3.3.3. 允许摄入量

FAO/WHO 建议，每人每周允许吸收镉 400～500μg（成人）或 8.3μg/kg 体重。中国规定镉在食品中的允许残留量为（mg/kg≤）：大米 0.2，面粉、薯类 0.1，杂粮 0.05，蔬菜 0.05，肉、鱼 0.1，蛋（去壳）0.05，水果 0.03[7]。影响人体吸收镉的因素很多，其中吸烟能大大增加对镉的吸收，饮食中钙铁和蛋白质少时，镉的吸收增加。

3.4. 汞的污染

3.4.1. 食品污染

由于汞在工业中的应用较广，如制造农药杀菌剂，作为催化剂、防腐剂和牙科应用等，因此，可有多种途径进入环境，中国每年大约有 50t 汞流失[15]，有些国家通过氯碱工业造成汞的污染，每生产 1t 氯气就可排放 15～40g 汞，其中约 50%进入大气，40%进入水体，通过水产品的富集作用进入食物链中，因此，食品受到不同程度的污染。在各种食物中鱼对汞的富集作用最强，鱼腮可直接吸收汞，因此，鱼体甲基汞含量也最高，鱼体含汞量与水体中汞的污染状况、鱼龄大小、鱼的种类等有关。生活在高度汞污染水中的鱼汞含量大于 10mg/kg。发生在日本的水俣病就是人们吃了严重污染汞的鱼而造成的，那里的鱼汞含量达 20～24mg/kg。1979 年统计患者达 1000 余人，已有 200 多人死亡。

土壤中污染的汞来自农药、工业废水及废气，无机汞在土壤微生物的作用下转化为具有高毒性的有机汞。当土壤污染较轻时，汞可被土壤固定，农作物吸收较少，对食物污染也较轻，但污染较重时作物吸收也多，进入食物链的汞也就多。另外用汞制剂拌种，人误食而导致中毒的例子也不少。土壤对汞的固定能力与汞的污染量、土壤性质、种类、土壤的酸碱度等有关，一般说来酸性、含腐殖质多、有机物含量高的土壤对汞的固定率也较高。

3.4.2. 毒 性

微量汞对人体不表现毒性，但摄入量过多即可表现毒性，如食用含汞为 5～6mg/kg 的粮食，15 天后即可出现中毒。人体对汞的吸收以有机汞（如甲基汞）最高，因而毒性也最大。甲基汞除了本身的毒性外，还因缓慢分解成无机汞而可能引起二次中毒。人体吸收的汞直接进入血液与红细胞结合，因其分子量小有较强的酯渗性，并与巯基亲和力高，所以容易扩散到肾、肝、脑等器官中，主要表现为神经毒性，分为急性、亚急性、慢性和潜在中毒 4 种，孕妇摄入过多甲基汞还可影响胎儿，严重时不孕

或流产、死胎或患先天性水俣病。

慢性汞中毒开始表现为疲劳、头晕、失眠，继而出现肢体末梢、嘴唇、舌等处麻木，随后出现动作缓慢、视野缩小、语言障碍、精神紊乱，进而疯狂痉挛而死。

3.4.3. 食品中的允许量

FAO/WHO 1972年建议：成人每周摄入量不得超过0.3mg/kg，约相当于0.05mg/kg体重，其中甲基汞不得超过0.2mg，约相当于0.033mg/kg体重。中国规定食物中汞的允许残留量为（mg/kg ≤）：粮食（成品粮）0.02，薯类、蔬菜、水果0.01，肉、蛋（去壳）和植物油0.05，牛乳0.01，鱼和其他水产品0.3（甲基汞0.2）[7]。

含汞的粮食可通过加工（烘烤、淘洗）来降低含量，也可用作工业制酒等，但其废渣用作饲料时仍可再进入食物链。

3.5. 氟的污染

氟是人体需要的元素，缺乏时发生龋齿，成人对氟的需要量为3～4mg，儿童1～2mg，但当摄入量过多，在体内蓄积时便会引起中毒，氟主要存在于牙齿和骨骼中，因此，氟中毒症状为氟牙斑及氟骨症，即骨质疏松，骨增长速度快。发病初期症状是腰腿疼痛，一般表现为脊椎关节和膝关节疼痛，病情严重时出现明显的神经压迫症状，感觉异常，骨骼变形进一步加重，关节僵直，出现严重的弯腰驼背，有的造成肢体残废性萎缩，甚至瘫痪。各种氟化物的毒性不同，水溶性的毒性大，氟化钠的半数致死量大鼠经口为42～210mg/kg体重[8]。

3.5.1. 食品污染

1977年，中国首次提出了食物型氟中毒的论点。目前的资料表明，在无污染地区食物中氟含量一般低于1mg/kg，但污染区内食物含氟量增高。污染食品的氟主要来自工业“三废”，如金属冶炼、煤燃烧、磷肥生产、搪瓷、陶瓷、玻璃及氟塑料工业生产中产生的氟化物进入水和土壤，通过作物吸收而进入食物链。中国除上海外均有不同程度的氟污染，氟污染可分为饮水型、生活用燃煤污染型、天然食物型。用含氟的煤烧烤食物即会使食物受到污染。按国际规定，氟的日摄入量不得超过3mg，而在中国有的氟污染地区日摄入量超过几十倍。

3.5.2. 中毒机理

地方性氟中毒的发病机理是一个复杂的化学反应过程，目前认为氟破坏钙、磷的正常代谢，导致发生骨质病变，出现骨骼变形，过量的氟与血钙结合形成氟化钙沉积于骨骼中；另一方面，氟进入机体后与钙、镁和锰等离子结合，生成难溶性的氟盐，从而影响了酶的生成，使体内的物质代谢或某些生理功能发生障碍；进入体内的氟形成氟柠檬酸，破坏三羧酸循环，影响血糖代谢和一些酶的正常功能，积累柠檬酸和氟柠檬酸，刺激中枢神经而诱发中毒症状；氟还可增高毛细血管通透性，可引起凝血不全，导致出血性胃肠炎，包括脑在内的各种器官出血、充血和水肿[14]。

3.5.3. 食品中的允许量

成人氟的日摄入量大于7mg时，吸收超过排泄即会在体内蓄积，因此，蔬菜和水果中氟的允许量美国规定为（mg/kg）1.43，加拿大2，澳大利亚7，日本2。中国规定氟的允许残留量为（mg/kg ≤）：米和面粉1.0，豆类1.0，蔬菜1.0，水果0.5，肉2.0，淡水鱼2.0，蛋1.0[7]。

3.6. 铬的污染

3.6.1. 食品污染

铬在自然界中普遍存在，中国23种不同类型土壤中铬的含量为17～270mg/kg。铬主要残留于表土中，少量的铬可使作物增产，含量过高则抑制生长。铬在动物食品中的含量高于植物食品。

铬的污染源主要是工业废水和废渣，皮革厂下脚料中含量很高，污泥含铬量达0.32%～3.78%。用于农田灌溉时，土壤和农作物籽实中含铬量增加。含铬容器也是食品污染源之一。铬超标的地下水用于灌溉或食品加工也将导致食品污染。

3.6.2. 毒 性

不同种类铬化合物毒性不同，6价铬毒性大约是3价铬的100倍，铬的盐类进入血液形成氧化铬，使红细胞携带氧的机能发生障碍，血液含氧量下降而导致内窒息，人口服致死量6～8g（铬酸盐）。

3.6.3. 食品中的允许量

3价铬是人体必需的微量元素，缺少时糖耐量受影响，严重时可造成糖尿和高血压等疾患，因此，食物中的允许量尚无规定，成人日摄入量约为3mg。

3.7. 其 他

在化学物质污染中，除上述农药和有毒金属外尚有酚、硒、氢氰酸、乙腈、丙烯腈、油和粉煤灰等。

3.7.1. 酚

酚污染食物后很少引起食物中毒，但可造成食物感官发生不良变化，导致可食性降低或失去可食性，如萝卜、马铃薯等因灌溉水含酚过多造成收获后不耐贮藏，易腐烂；鱼类有异味而不能食用。

3.7.2. 硒

(1) 对人体健康的作用　硒广泛分布于地壳中，土壤含量平均为0.2mg/kg。硒为人体必需的微量元素，克山病区补充硒可以降低发病率，但食物中硒含量过多(>5mg/kg)也会造成食欲不振、体重减轻、乏力、贫血、毛发指甲脱落、肝功能受损等慢性中毒。

(2) 在食物中的含量及允许量　有一些植物能富积硒，鱼类也有此作用。据调查表明，鱼、某些肉类和坚果含硒最多，在一些富硒土壤上种植的牧草含硒量很高，足以使食草动物中毒。据研究认为，人每日摄入量为60～120μg，如长期摄入超过3000μg就会引起中毒。一些富硒的国家如澳大利亚规定，饮料和液体食品为0.2mg/kg，食用动物内脏为2.0mg/kg，所有其他食品为1.0mg/kg。

3.7.3. 粉煤灰

粉煤灰可以用于改良土壤，但它对一些有害物质如酚、3，4-苯并芘等有很强的吸附能力。在用污水灌溉农田时，粉煤灰就会对这些物质起到富集作用，从而导致土壤中这些有害物质增高，使农作物受到污染。

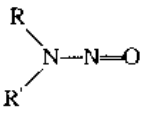
4. 其他化学物质对食品的污染

4.1. *N*-亚硝基化合物对食品的污染

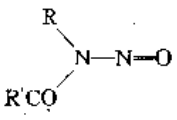
4.1.1. *N*-亚硝基化合物的有关性质

这类化合物对动物和人是强的致癌物，在已试验过的130多种亚硝胺类化合物中已经证明约有80%有致癌作用[12]，它们可以导致人类的鼻炎癌、食管癌、肝癌、胃癌以及膀胱癌等。

N-亚硝基化合物包括亚硝胺(1)和亚硝酰胺(2)两类。



(1)



(2)

(1) 亚硝胺类　R和R′相同为对称亚硝胺，如二甲基亚硝胺；不同者为不对称亚硝胺，如甲基苯基亚硝胺。亚硝胺不易被水解，在中性和碱性环境中较稳定。

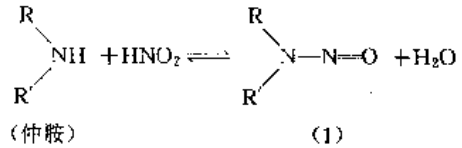
(2) 亚硝酰胺类　亚硝酰胺化学性质活泼，在酸碱溶液中均不稳定。

4.1.2. 食品中亚硝基化合物的污染

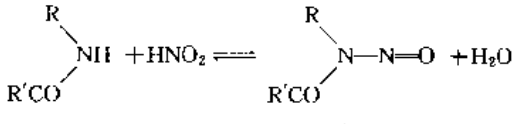
食品中的*N*-亚硝基化合物有一部分是天然存在的(见食品毒素)，其量很小，一般在10μg/kg以下，另一部分是由于化学或微生物的作用形成的，成为食品的污染物，这部分数量较大，是造成对人类危害的主要方面。

4.1.2.1.　食品中亚硝基化合物的主要来源

(1) 存在于食品中的亚硝酸盐、氮氧化物和胺等前体物质在一定条件下可形成*N*-亚硝基化合物，如下面反应式：



(仲胺)　　(1)



(2)

凡含有 ═N— 键的化合物均可进行上述反应，伯胺、仲胺及叔胺均能亚硝基化，仲胺反应最快，但在硫氰酸根存在下，伯胺和亚硝酸反应也很快。此外，氨基甲酸酯、氨基酸、肽、胍类等都有可能参与反应，亚硝基化剂除亚硝酸盐以外还有硝酸盐、N_2O_3、肌酐、亚精胺、精素和NO_2/N_2等，食品中存在的硝酸盐也可在肠杆菌等具有硝酸还原酶的微生物作用下，将胺与硝酸盐合成亚硝胺。

(2) 在食品加工中，作为添加剂加入亚硝酸盐而使食品中形成亚硝基化合物。在腌制鱼类时，如鱼体中的蛋白质已有分解的情况下，在加入的粗盐杂质中含亚硝酸盐，则在腌制品中可以有较高的亚硝基化合物存在。在肉制品制作中需加入一定量的亚硝酸钠作为发色剂，使肉色红润。亚硝酸钠还可抑制肉毒杆菌的生长。但亚硝酸能与由蛋白质产生的胺反应生成亚硝胺。

(3) 霉变食品中也有亚硝基化合物存在，镰刀菌、黑曲霉、扩展青霉等几种微生物可使玉米面中的硝酸盐和仲胺增加25～100倍，这些物质在适宜的条件下形成亚硝胺，菌体除本身产生的酶的作用外，其疏水性亚细胞结构本身是非酶促性亚硝基化的促进因素。

(4) 在酸菜腌制过程中，如发酵条件控制不好有杂菌生长时，蔬菜中的硝酸盐被还原成亚硝酸盐，蛋白质被分解为胺类，进而合成亚硝基化合物，如亚硝酸盐与二乙胺合成二乙基亚硝胺，或亚硝酸盐与甲基苯胺合成甲基苯基亚硝胺等。

(5) 啤酒中的亚硝胺来源于麦芽，如用天然气或煤烘焙麦芽时就会经如下过程形成亚硝胺：酪氨酸→大麦碱→亚硝基化大麦碱→中间体→二甲基亚硝胺，亚硝基化剂为NO和NO_2混合物。虽然啤酒中检测到的二甲基亚硝胺含量一般不高，但由于啤酒的饮用量大，在相同含量下啤酒比肉制品的卫生学意义更为重大。

(6) 食品中含有过多的硝酸盐和亚硝酸盐时，这些食物在人和动物体内合成亚硝基化合物，这也是人类受到亚硝基化合物危害的一个重要方面。体内合成亚硝基

化合物的条件是酸性和具有硝酸还原酶的微生物，一般认为不洁的口腔、胃或受感染的膀胱和尿道是形成亚硝基化合物的主要部位。

4.1.2.2. 减少食品中亚硝基化合物的措施

(1) 食品加工中注意防止有害微生物的污染，防止食物原料霉变。在肉制品加工中注意控制亚硝酸钠的用量，中国国家标准规定肉制品及肉罐头中硝酸钠用量不得超过0.5g/kg，亚硝酸钠不得超过0.15g/kg，亚硝酸钠残留量不得超过0.05g/kg，肉制品不得超过0.03g/kg。

(2) 在食品中硝酸盐和亚硝酸盐含量高的地区，在土壤中施用钼肥可以使粮食中硝酸盐含量下降，钼的含量增加，白萝卜和大白菜中VC增加38.5%，亚硝酸盐下降26.5%。

(3) 在阳光下曝晒污染亚硝基化合物的饮水和食品，亚硝胺在紫外光下可发生光解反应。

$$R_2N—NO \longrightarrow R_2N\cdot + \cdot NO$$

氨基　次亚硝基

4.1.3. 食品污染亚硝基化合物对人类和动物的危害

(1) 导致肿瘤发生　亚硝基化合物是强致癌物，其致癌机理为亚硝胺先进行α位碳原子羟基化，经一些活性中间代谢产物作为烷化剂，脱甲基后甲基或烷基使DNA、RNA等大分子中的鸟嘌呤在O处烷基化，使DNA或RNA复制发生错误而导致肿瘤发生。

影响*N*-亚硝基化合物致癌的主要因素有化合物结构、剂量、摄入途径、年龄、性别和健康状况等。

(2) 致突变和致畸作用　亚硝胺可致突变，但须先进行活化后才有致突变作用。亚硝胺还可引起动物致畸。

(3) 一般毒性作用　对于*N*-亚硝基化合物对人的毒害了解较少，二甲基亚硝胺主要表现为肝脏损伤并有头痛、疲倦、腹痛腹胀、肝肿大和腹水等。

4.2. 多环芳族类化合物

多环芳族化合物中的一些化合物可以诱发癌的产生，因此是食品中的一类重要污染物。多环芳烃、硝基多环芳烃具致癌性，某些杂环化合物也有致癌和致突变作用。这些化合物是有机物燃烧不完全的产物，其中对苯并[*a*]芘研究最多。

4.2.1. 污染食品的苯并[*a*]芘

(1) 来源　食品中的多环芳烃类物质主要来自食品烘烤和熏制过程，食品本身在高温下热解或热聚反应是大多数食品污染的途径。此外，植物性食物从受污染的土壤和水中吸收苯并[*a*]芘，食品受到机油、包装材料等的污染，在柏油路面上晾晒粮食，在污水中生产的水产品等都可以污染苯并[*a*]芘。

(2) 食品中的污染量　在肉类、烤制食品、粮食、果蔬、植物油、奶油、酒类、水产品中都能检出。污染量与食品加工方法、距污染源远近、生产地区以及品种等有关，其中烘烤和熏制食品最为重要，一般烤肉、烤香肠内苯并[*a*]芘含量为0.17～0.63μg/kg。离城市和工业区较远的地区，农作物含苯并[*a*]芘量也低，食品中含量范围(μg/kg)：油脂0.6～62，谷物0.2～6.9，熏鱼痕量约78，熏烤肉及肉制品0.05～45.5，果蔬0.1～48，咖啡0.1～16.5，茶叶3.9～21.3，酒0.03～0.08。

4.2.2. 苯并[*a*]芘污染食品后的危害

苯并[*a*]芘对人和动物最主要的危害是导致癌症的发生，还可引起突变。苯并[*a*]芘进入人体后经血液迅速分布至全身，摄入几分钟至几小时后即可在许多脏器中检测到苯并[*a*]芘及其代谢产物。

4.2.3. 防止污染及去除食品中的污染物

改进食品烹调方式，不要将食物与碳火或燃气等直接接触，加工中注意避免机油污染，包装用石蜡油须先除去多环芳烃族化合物，减少对水和土壤的污染，加工中可用活性炭吸附油脂中的苯并[*a*]芘，此外日光及紫外线照射均可降低粮食和油脂中的苯并[*a*]芘。

5. 包装容器和包装材料对食品的污染

5.1. 塑料类容器及包装材料对食品的污染

常用的塑料有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、脲醛、三聚氰胺甲醛塑料、聚偏二氯乙烯塑料、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙以及玻璃纸等，在中国除聚氯乙烯塑料外均可用于食品包装。聚氯乙烯本身无毒，主要是其残留的单体和添加剂可能造成污染和危害，聚氯乙烯单体氯乙烯对人有致癌和致畸作用，在肝脏内形成氧化氯乙烯，具有强烈的烷化作用。添加剂有增塑剂、稳定性、抗氧化剂、抗紫外线剂、抗静电剂及色料等。增塑剂主要是邻苯二甲酸酯类，其中如二乙酯、二甲氧基乙酯具有明显的毒性。稳定剂中碳链短的三丁基锡毒性较强，铅、钡、镉皂毒性也较强。脲醛和三聚氰胺甲醛塑料的毒性主要来自游离甲醛，因甲醛具细胞原浆毒。聚苯乙烯中未聚合的苯乙烯单体达一定剂量时也有毒性，苯乙烯单体对大鼠经口LD_{50}为5g/kg体重，美国食品及药物管理局(FDA)规定聚苯乙烯塑料中苯乙烯单体不得超过1%。

5.2. 橡胶材料对食品的污染

橡胶材料也经常与食品接触，用于食品的橡胶制品有瓶盖、瓶盖垫圈、奶嘴、压力锅垫圈、食品加工中的管道等，这些器具常与饮料食品、高压蒸汽等接触。

(1) 天然橡胶　是直链无分支的长链高分子化合

物，酶和微生物不能分解，一般无毒，其毒性主要来源于为改善其性能需加入的配合剂。

(2) 合成橡胶　用于食品工业的合成橡胶是丁基橡胶、聚丁二烯橡胶、丁苯橡胶等。聚丁二烯橡胶在食品工业中用得较多，丁苯橡胶也未发现具有毒性，丁基橡胶单体具有麻醉作用。

(3) 橡胶中的添加剂对人体的毒性　用于食品工业的橡胶制品的添加剂占成型品重量的 50%，它们未结合到高分子结构中，因此，添加剂选用不当就会造成食品污染，其中有一些对人体有致癌作用。因此，在食品制造中使用橡胶材料时应谨慎选择，尤其是直接接触食品的橡胶材料，在制造时必须选择毒性小、不致癌、不致畸的配合剂。

用作填充剂的炭黑中经常含有较多的苯并[a]芘等，在使用前应予以去除。

(4) 食品用部分橡胶制品的卫生质量指标[7] 见表 5。

表 5　食品用部分橡胶制品的卫生质量指标，mg/L

指　标	橡胶奶嘴	橡胶垫片、垫圈	压力锅密封垫圈
高锰酸钾耗量			
水浸泡液	≤30	≤40	≤40
蒸发残渣			
水浸泡液	≤30		≤40
4%乙酸浸泡液	≤120	≤2000	
20%乙醇浸泡液		≤40	
正己烷浸泡液		垫圈≤3500	≤800
锌			
4%乙酸浸泡液	≤30	≤20	≤100
重金属（以铅计）			
4%乙酸浸泡液	≤1.0	≤1.0	≤1.0

5.3.　陶瓷容器和包装纸对食品的污染

陶瓷容器对食品的污染，主要是由瓷釉中含有的有毒金属造成的。瓷釉的彩料中含有铅、镉、锌等的盐类，当用含铅较多的彩釉陶瓷器皿盛装食品，特别是盛装酸性食品，如果汁、食醋类和酒类等，铅易溶入食品而造成污染。搪瓷与陶瓷类似，特别是一些彩料上未涂玻璃釉的容器，更易使铅溶出。中国的泡菜坛是一种十分科学的制作泡菜的发酵器，但如果内壁涂有彩釉，在发酵后酸性的泡菜汁也会使铅溶出而污染泡菜。因此，在新泡菜坛使用前，应先用稀醋溶液浸泡处理，将釉中的铅去掉。中国卫生标准规定，陶瓷器皿的 4%乙酸浸出液中，铅含量不得超过 7mg/L，镉含量不得超过 0.5mg/L[7]。

包装纸污染食品一是处理纸浆用荧光增白剂、浸蜡包装纸的石蜡油含有多环芳烃化合物，以及彩色印刷包装的含金属油墨接触食品；二是用回收纸品或再生纸包装食品，这些纸污染了有毒化学物质及微生物。

铝制品容器主要是控制其中镉、砷、锌等其他有害金属的含量。

6.　食品的放射性污染

食品的放射性污染是指由于核试验、生产、科学实验和医学中产生的放射性物质，以及意外核事故时泄漏的核物质污染环境后，再通过食物链和各个环节进入食品，使食品中的放射性物质高于自然放射性本底。

6.1.　与食品污染有关的放射性物质

放射性物质分为天然放射性和人工放射性两大类。天然放射性物质主要有铀、钍、锕三系，起始元素为 ^{238}U、^{232}Th 和 ^{235}U，三系以外还有少数元素如 ^{40}K、^{87}Rb 等，它们是在地球形成时就已存在的核素及其衰变产物；另一类是宇宙射线与大气中稳定性元素原子核作用而生成的，如 ^{14}C 和 ^{3}H。天然放射性物质广泛分布于土壤、水和空气中，参与外环境与生物体间的物质交换而进入动、植物体内，构成食品的天然放射性很低。在食品中天然核素浓度因地区和食物种类而存在较大差异，一般情况下浓度较低，食品中具有卫生学意义的主要有 ^{40}K、^{226}Ra 和 ^{210}Po，其中 ^{40}K 的含量是主要的，是进入人体最大量的一种放射性物质，其次是 ^{226}Ra。^{40}K 的半衰期为 1.3×10^{9} 年。

6.2.　食品中放射性物质的来源

(1) 核试验　核试验是污染食品的放射性物质的主要来源。一次核爆炸可以产生 200 种以上的裂变产物，其半衰期有的很短，而有些则可长达千万年。核爆炸形成的沉降灰既可造成局部地区污染，又可造成全球性污染。食品中最具有危害性的是半衰期长、数量多并能在人体内蓄积的 ^{89}Sr、^{137}Cs、^{131}I 及 ^{14}C 等。

(2) 核废料排放　生产和科学实验中产生的核废料如直接排放入河流或海洋，可使水产品及附近陆地农作物受到污染而进入食品中，主要污染物是 ^{137}Cs、^{65}Zn、^{51}Cr 及 ^{32}P 等。

(3) 意外核事故造成的核泄漏　核电站、地下核试验等，如发生意外事故，放射性核物质泄漏到自然界中就会造成极其严重的放射性污染，最典型的例子是 1957 年英国温茨盖尔原子反应堆事故和 1986 年 4 月 28 日前苏联的切尔诺贝利核电站爆炸事故，均造成了严重后果。核泄漏后污染食品的具有卫生学意义的核素有 ^{131}I、^{90}Sr、^{89}Sr 和 ^{137}Cs 等。

6.3.　放射性核素污染食品的途径

放射性核素通过 3 个主要途径污染食品。

(1) 通过水污染　放射性核素进入江、河、湖、海、

表6 各类食品中几种放射性同位素的限制浓度，Ci/kg[7]

放射性物质	饮用水、饮料	粮食、薯类、蔬菜	水果、豆类、奶糖	肉、蛋、食油、水产品	茶叶(干品)、食盐	食用海藻类
^{89}Sr	3×10^{-9}	7×10^{-9}	1×10^{-8}	3×10^{-8}	4×10^{-8}	7×10^{-8}
^{90}Sr	7×10^{-11}	2×10^{-10}	3×10^{-10}	6×10^{-10}	9×10^{-9} 盐 9×10^{-10}	2×10^{-9}
^{131}I	6×10^{-10}	1×10^{-9}	3×10^{-9} 奶 4×10^{-10}	5×10^{-9}	8×10^{-9}	1×10^{-8}
^{137}Cs	1×10^{-9}	2×10^{-9}	4×10^{-9}	9×10^{-9}	1×10^{-8}	2×10^{-8}
^{226}Ra	3×10^{-11}	7×10^{-11}	1×10^{-10}	3×10^{-10}	4×10^{-10}	7×10^{-10}
天然钍，mg/kg	0.1	0.2	0.4	0.9	1.3	2.2
天然铀，mg/kg	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	1.1

注：1Ci=37GBq。

低等水生生物吸收了水体中的核素并在体内蓄积浓缩，或附于其体表，然后作为鱼类的饵料进入鱼体。因此，鱼类既可直接吸收，又可通过食物摄入核素。放射性核素进入鱼体后，如果体内该核素的同位素不存在或其量很少时，该核素便参与代谢，这种参与机体代谢的放射性污染称为结构性污染，它比一般机械性附着在食品表面的核素危害更严重。水体中钙的含量影响核素的蓄积，淡水中钙的含量比海水低，因而淡水鱼中放射性核素蓄积量是海鱼的10倍。蓄积有放射性核素的水生生物残骸等沉淀至海底，使海底放射性增高，据估计海底存留的放射性物质约2.0×10^{7}Ci(1Ci=37GBq)[18]，可较长时期地污染海水和水生生物。

(2) 通过污染植物 在污染了核素的土壤上种植植物，放射性物质被植物根系吸收而进入植物体，带有放射性核素的雨水和灌溉用水也可直接被植物器官吸收，使植物带有更高的放射性。植物受放射性核素的污染程度，与核素的物理性状、气象条件、植物种类、土壤性质和农业生产技术等因素有关。^{131}I容易被植物吸收，^{137}Cs比^{89}Sr和^{90}Sr更易从叶部向组织内转移，根系对一些放射性元素吸收的顺序是(从易到难)：$^{89}Sr>^{90}Sr>^{131}I>^{140}Ba>^{137}Cs>^{106}Ru>^{144}Ce>^{90}Y>^{239}Pu$。土壤中钙、钾和腐殖质含量高可降低放射性物质对植物的污染，深耕亦可降低浅根系作物对放射性核素的吸收。

(3) 通过污染动物 放射性核素通过污染饲料和饮水而进入家畜和家禽体内，并蓄积于畜禽组织和器官中，使动物性食品肉、蛋、乳受到污染，奶制品中^{90}Sr含量高于谷物和果蔬。污染动物的放射性物质不管是半衰期长或短都具有卫生学意义。放射性物质污染的动物性食品对人类健康的危害性与摄入量有关。

6.4. 放射性污染食品对人体健康的危害

人体通过摄入放射性物质污染的食品而进入体内的剂量较低，一般不引起急性损害，主要应注意慢性损害及远期效应。放射性对人和动物的慢性损害主要表现为血液学变化、性机能和生育能力障碍以及“三致”。血液学变化表现为白细胞、网织细胞和血小板数量减少，淋巴细胞、嗜酸性和嗜碱性细胞增多，以及骨髓异常改变。^{90}Sr和铀裂变产物引起雄性动物性机能改变，精子数量减少或无精子形成；雌性动物引起产仔数减少、死胎和子代生活力减弱。放射性引起食物基因突变、染色体畸变以及辐射导致肿瘤发生，如皮肤癌、肺癌及各种肿瘤。^{131}I选择性地在甲状腺中蓄积，大量^{131}I可造成甲状腺损伤，并可能诱发甲状腺肿瘤和癌变，^{131}I还通过母乳对婴儿产生影响。^{90}Sr进入人体后参与钙代谢过程，大部分蓄积在骨骼中，可引起实验动物骨骼坏死和骨瘤。由于^{90}Sr广泛存在于土壤及食品中，是食品放射性污染的重要来源。

6.5. 食品中放射性物质的限量标准

1977年中国根据国家标准《放射性防护规定》，制订了《食品放射性管理办法》和《食品中放射性物质限量标准》，见表6。

7. 食品添加剂对食品可能造成的污染

食品添加剂是为达到保藏或改进食品的感官性状或质量而在食品生产、加工和保藏过程中加入的人工合成或天然物质，详见食品添加剂。在食品中使用的添加剂应对食品的营养价值不产生不良影响，也不危害人体健康。但它们不一定是食品的天然成分。其使用量有严格的限制，因超过一定的量也可能出现毒性，随着添加剂数量和种类日益增多和食品毒理学研究的深入，发现有的食品添加剂具有“三致”等潜在危险。鉴于此情况，中国于1982年颁布的《食品卫生标准》中包括了《食品添加剂使用卫生标准》和《食品添加剂卫生管理办法》，对食品添加剂的使用进行严格管理。

7.1. 中国允许使用的食品添加剂

中国允许使用的食品添加剂共15类，计有食品防腐剂、酸味剂、甜味剂、抗氧化剂、着色剂、发色剂、增稠

剂、凝固剂、漂白剂、膨松剂、消泡剂、品质改良剂、香料乳化剂、抗结剂、营养强化剂及其他添加剂。

7.2. 食品添加剂的管理分类

FAO/WHO 食品添加剂联合专家委员会把食品添加剂分为四大类进行管理：

第一类为 GRAS (general recognized as safe)，一般认为是安全的物质，可以按正常需要量添加，不需要规定日允许摄入量。

第二类为 A 类，毒理学资料齐全，已证明是比较安全的物质。A 类中又分为 A1 和 A2。

A1 为毒理学性质已清楚，可以使用，已制定正式 ADI 值的食品添加剂。

A2 为毒理学上的依据尚不足，但可以使用，订出了暂定的 ADI 值的食品添加剂。

第三类为 B 类，毒理学数据不全，不能列入 A 类，即还没有足够依据制定 ADI 值的食品添加剂。

第四类为 C 类，又分为 C1 和 C2。

C1 据毒理学资料认为在食品中使用是不安全的。

C2 据毒理学资料只限于在某些特殊用途的食品中使用。

7.3. 食品添加剂对食品的可能污染

目前允许使用的食品添加剂，均是在当前技术条件下经过认真的毒理学试验和安全性评价，一般对人体无害，但如果超过规定的限量，或者是添加剂受到外来有害物质的污染，则可能出现对人体健康的损害。因此，在使用食品添加剂时应严格控制使用量，添加剂必须是食品级的。

8. 食品的生物污染

食品的生物污染是指昆虫、寄生虫及其卵和微生物进入食品中，造成食品感官和内在的质量下降，甚至腐败变质或产生有毒代谢产物，使食品失去食用价值或引起食物中毒。

8.1. 昆虫及寄生虫污染食品

8.1.1. 昆虫污染食品

污染食品的昆虫主要是粮食仓储害虫、甲虫、螨及蛾类，它们主要造成粮食的损害；其次是水果、蔬菜害虫，使食品食用价值降低或无法食用。动物性食品和发酵食品中的蝇、蛆等引起食品卫生质量下降，失去商品价值，或该类昆虫上带有的微生物随虫体进入食品内，造成食品的微生物污染。

8.1.2. 寄生虫污染食品[8]

在污染食品的寄生虫中，一类是人类专性寄生虫，另一类是人畜共患寄生虫，如蛔虫、绦虫、中华枝睾吸虫、旋毛虫、弓形体原虫等人畜共患寄生虫，污染有寄生虫的肉类有时给人类的健康造成很大的危害。

(1) 绦虫污染　由绦虫可引起囊虫病。绦虫在中间寄主猪、牛、羊的肉内形成囊尾蚴(*Cysticercus*)，人吃了未煮熟的带有囊尾蚴的肉即可被感染。囊尾蚴在肠壁附着并发育成成虫，长期寄生，并由粪便排出节片或虫卵再感染动物或人，如此循环。虫卵也可经污染的手指或蔬菜进入人体。绦虫病人可因恶心呕吐，肠道发生逆蠕动，肠中的虫卵或节片逆向进入胃，再孵出幼虫进入肠壁，随血液循环分布到肌肉、皮下组织、脑、眼等处寄生，加重病情。

(2) 旋毛虫污染　旋毛虫 (*Trichinella spipalis*) 寄生于猪、狗、熊、野猪、猫和鼠体内，人吃了污染的未经煮熟的肉，一周左右，幼虫发育成成虫，在肠粘膜内寄生，繁殖出新的幼虫，幼虫钻入肠壁随血液向人体肌肉移行时，患者逐渐出现恶心、呕吐、腹泻、高烧、肌肉疼痛等症状，甚至使肌肉运动受到限制，幼虫进入脑、脊髓还可引起脑膜炎样症状。

(3) 弓形体　弓形体 (*Toxoplasma*) 是一种原虫，其病原为龚地弓形体 (*T. gondii*)，人、猪、狗、猫、牛、鼠等都可能被感染，猪、人和其他一些动物是中间宿主，猫是末端宿主。许多国家都发现了猪患弓形体病。弓形体主要由患病动物传染给人，可经由粘膜或皮肤感染，多见为胎盘感染，胎儿早产、死产、小头病、脑水肿、脑脊髓炎、脑石灰化以及运动障碍等，成人发病较少。

8.2. 食品的微生物污染

微生物污染是食品生物污染中的最重要方面，也是影响食品安全性的重要因素，微生物中真菌、细菌、病毒都可污染食品，食品被微生物污染的结果是造成食品腐败变质，使食品失去食用价值，一部分真菌和细菌还能在食品中产生毒素，人食后造成急慢性食物中毒，一些微生物进入人体后在消化道内释放出内毒素造成中毒，另一些微生物则可侵入人体组织使人感染致病。总之，非生产需要的微生物进入食品都是不利的。

8.2.1. 污染食品的细菌

8.2.1.1. 来源　污染食品的细菌来源很多，大致有：

(1) 经由原料污染。原料在收获前已被污染，植物在生长期间受到外界环境污染，特别是用生活污水浇灌的蔬菜带菌较多，有的生长阶段已发生了病害，收获后在贮藏期间已含有微生物产生的毒素等。动物在屠宰过程中或屠宰后肉被粪便或其他污物所污染。

(2) 运输及贮藏过程中，由于包装材料带菌，包装渗漏，以及运输工具受到污染等原因使食品被污染。

(3) 加工过程中的污染。其污染源来自加工场所不清洁的空气、地面尘土、蝇虫、不洁加工用水、加工机具、操作人员的手和呼吸道、添加的辅料等各个环节。

(4) 烹调过程生熟相混导致再污染。

(5) 销售过程由于不卫生引起的污染。

8.2.1.2. 细菌引起食品腐败的结果

(1) 能够引起食品腐败的主要细菌 见表7。

表7 引起食品腐败的主要细菌

食品类型	引起腐败的细菌
罐头食品	芽孢杆菌属、梭菌属、链球菌属、丝衣霉属、乳酸杆菌属
咸肉	链球菌属、乳杆菌属、假单孢菌属、无色杆菌属、芽孢杆菌属、微球菌属、变形杆菌属
面包和谷物	曲霉属、芽孢杆菌属、根霉属、镰刀菌属、青霉属
鱼与鱼制品	黄杆菌属、梭菌属、链球菌属、无色杆菌属、变形杆菌属、芽孢杆菌属、微球菌属、棒杆菌属
乳制品	链球菌属、微球菌属、产碱杆菌属、芽孢杆菌属、梭菌属、假单孢菌属、乳酸杆菌属、青霉属、圆酵母属、地丝菌属
家禽和家禽制品	假单孢菌属、微球菌属、无色杆菌属、变形杆菌属、青霉属、分枝孢子菌属、气杆菌属
蔬菜和水果	欧文氏菌属、葡萄孢属、假单孢菌属、细根霉菌属、链格孢属、木霉属、青霉属、镰刀菌属

(2) 食品腐败的特征及类型

质地变坏 果蔬食品受到细菌污染后，果胶、蛋白质、淀粉等被微生物水解，使果蔬组织全部瓦解而变软；明串珠菌在含糖高的果汁中产生粘性多糖物质，使果汁变粘稠；乳酸菌在果汁中生长时，使果汁中的糖和有机酸代谢，形成乳酸、CO_2、丁二酮和乙偶姻（三羟基丁酮），改变了果汁原有的风味，牛奶被细菌污染可以变色、变酸或变臭，或产生凝块等。

鱼肉类食品 被革兰氏阴性细菌、乳酸菌、芽孢菌等污染，在表面生长繁殖，形成粘性菌苔，出现拉丝现象并产生臭味。细菌分解含硫氨基酸时可产生硫化氢，硫化氢又与肉中的血红蛋白结合形成绿色的硫化氢血红蛋白(HS-Hb)，积累于肉类表面形成绿斑，各种细菌形成红、黄、蓝等各种色斑。鱼类污染了假单孢菌、无色杆菌、黄杆菌等，蛋白质分解产生吲哚、粪臭素、硫醇、氨和硫化氢等，出现臭味。油脂被细菌氧化时产生哈败味等。

罐头食品 嗜热脂肪芽孢杆菌和凝结芽孢杆菌污染罐头食品后产酸，但不产生气体，称为平酸败变；由嗜热厌氧菌污染食品后则产酸和产气，引起所谓的TA败变；由致黑梭菌污染分解含硫氨基酸产生硫化氢，进而形成黑色硫化物而使食品变成黑色，有些菌还能产生毒素，另一些菌如果蔬罐头中的乳酸菌、肠球菌等使糖发酵产生气体，造成罐头膨胀。

8.2.1.3. 细菌污染食品对人类健康的影响 污染食品的细菌，特别是致病菌，对人类的健康造成极大的危害，每年都有很多起食物细菌中毒事件发生。

(1) 污染食品传播疾病的细菌 见表8。

表8 通过食品传播疾病的细菌种类

革兰氏阳性细菌	革兰氏阴性细菌
蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)	沙门氏菌属/亚利桑那菌属(*Salmonella/Arizona*)
链球菌属(*Streptococcus*)	志贺氏菌属(*Shigella*)
利斯特氏菌属(*Listeria*)	大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*)
丹毒丝菌属(*Erysipelothroo*)	克雷伯氏菌属(*Klebsiella*)
分枝杆菌属(*Mycobacterium*)	副溶血性弧菌(*Vibrio parahaemolyticus*)
	假单孢菌属(*Pseudomonas*)
	变形杆菌属(*Proteus*)
	耶尔森氏菌属(*Yersinia*)
	布鲁氏菌属(*Brucella*)

(2) 污染食品的病原菌引起的食物中毒 细菌性食物中毒在各种食物中毒中占有较高的比例，大约是30%～90%，一般在50%左右。致病菌污染食品后，如食品基质的温度、pH值、水分（Aw）以及营养条件适合，病原菌大量繁殖，在食用前未经加热或加热不彻底，或加工后的熟食品食用前又受到严重污染，食品中将有大量的活菌或毒素存在，致使发生食物中毒。细菌性食物中毒有明显的季节性，多发生在5～10月气温较高的时期，细菌性食物中毒的食物有肉、鱼、蛋、奶及其制品、剩饭、豆制品、面食及发酵食品等。

细菌性食物中毒具有爆发性，例如1996年夏季在日本爆发的由肠出血性大肠杆菌（EHEC）的主要菌株O-157：H7引起的食物中毒引起医学卫生界的极大关注[19,20]。细菌性食物中毒发病率高，死亡率低，常表现为消化道疾病，可分为感染型和毒素型。

感染型 一次摄入大量活菌体所致，由致病性大肠杆菌、痢疾杆菌等引起时，细菌侵入肠粘膜上皮细胞并在其中繁殖，然后侵入固有层引起炎性充血、渗出和细胞侵润。沙门氏菌在固有层内引起炎症，抑制水及电解质的吸

收而产生腹泻。单核细胞增生利斯特菌可引起脑膜炎、败血症、单核白细胞增多及流产等，这类菌能耐受阳光照射、盐渍、干燥和加热。丹毒丝菌经动物和肉传播，能抗盐渍、腌制和烟熏，能引起败血症和心内膜炎而死亡[16]。

毒素型　金黄色葡萄球菌、肉毒梭状芽孢杆菌、致病性大肠杆菌、副溶血弧菌、蜡样芽孢杆菌、椰毒假单胞菌酵米面亚种等可产生外毒素或内毒素即肠毒素（见食品毒素），毒素与小肠粘膜上皮细胞膜受体结合，使细胞膜的腺苷酸环化酶活力增高，催化三磷酸腺苷脱去两个磷酸成为环磷酸腺苷（CAMP），CAMP 浓度增高引起粘膜细胞的氯离子分泌亢进和对钠离子吸收的控制，从而引起小肠过度分泌水分和电解质而产生腹泻。在中国黑龙江、吉林等地还经常发生由椰毒假单孢菌酵米面亚种引起的食物中毒，这是由该菌产生的外毒素引起，造成对脑、肝、肾的损害，病情发展迅速顽固，预后不良。

8.2.1.4.　食品细菌污染的指标　细菌总数和大肠菌群数是反映食品细菌污染的两个指标，细菌总数是一般卫生指标，大肠菌群则是粪便污染的指标。

（1）细菌总数　为食品样品在营养琼脂培养基中经过 35～37℃培养 24h 所得到的细菌数。细菌总数可以反映出食品在生产、运输、贮藏和销售过程中被细菌污染情况，以及卫生措施和管理状况。需要说明的是，细菌总数只能代表在上述条件下的细菌数量，嗜冷细菌和嗜热细菌以及一些有特殊营养要求的细菌均未计算在内。

（2）大肠菌群　指一群需氧和兼性厌氧、在 37℃发酵乳糖产酸产气的革兰氏阴性无芽孢杆菌，包括大肠埃希氏菌、产气克雷伯氏菌和阴沟肠杆菌等。大肠菌群表示食品被粪便污染的状况，食品中检出大肠菌群就表明食品已被粪便污染。粪便是人类肠道排泄物，其中有健康人群的粪便，也有肠道病患者和带病菌者的粪便，所以粪便除含有正常细菌外也会有致病菌存在。因而食品受到粪便污染就可以认为有致病菌存在的可能性，对健康人群具有潜在的危险。

大肠菌群作为粪便污染指标已有 70 余年，积累了较多的实践经验，是评价食品安全性的重要指标之一。

8.2.2.　污染食品的真菌

污染食品的常见真菌有酵母和丝状真菌。丝状真菌通常称为霉菌。

8.2.2.1.　污染食品的酵母　酵母可以在一些含糖的食品中生长，从而导致食品的腐败变质，如果蔬汁饮料、牛乳等。有一些耐高渗酵母甚至可以使蜂蜜和高糖果酱变质，变质现象为产气、产生乙醇以及有机酸等，还可以使酱油、酱、泡菜、酸奶等发酵食品变质变味。有少数酵母有一定的致病性，如白色假丝酵母可侵染脑和神经系统，并导致脑膜炎，婴儿得病后死亡率较高。球拟酵母属中的某些种可侵入脑部[21]。

8.2.2.2.　污染食品的霉菌　霉菌基本上是需氧菌，由于霉菌生长要求的水分含量较低，因此可以在绝大多数食品上生长，引起食品变质、发霉，尤其是粮食和饲料，造成巨大损失，有一部分霉菌还能产生真菌毒素，如黄曲霉毒素、镰刀菌毒素等，使人和动物的健康受到危害（见食品毒素）。

8.2.3.　污染食品的病毒

（1）病毒污染食品的方式　病毒污染食品的方式分为原发性和继发性两类。原发性是在动物屠宰或植物收获时就已经带有病毒。继发性则是食品在加工、贮藏、运输或销售过程中出现的病毒。

（2）食品中的病毒类型　污染食品原料的病毒类型取决于产品的性质，在一定程度上取决于原发性或继发性病毒污染的种类。动物性食品容易被多种病毒污染，有些病毒能在食品加工后存活下来出现在产品中，包括感染人的或人畜共患的病毒，如肠病毒、腺病毒和呼肠孤病毒。

（3）通过食物传播的病毒　通过食物传播的病毒主要有脊髓灰质炎病毒、传染性肝炎病毒等，这些病毒病都是目前严重威胁人类健康的疾病。

（4）污染食品的病毒来源　原发性污染病毒主要存在于肉（特别是牛肉）、牛奶、蔬菜和贝类中。继发性污染都是由于管理不善，从事加工或销售的人员患有病毒性传染病或是带菌者，或是昆虫、尘土，或是工具、包装等表面带有病毒。

参考文献

[1]　《中国大百科大辞典》编委会编，《中国大百科大辞典》，1071 页，华夏出版社，北京，1990 年。

[2]　“环境问题”，载于《中国小百科全书·（5）·技术科学（环境科学与技术）》，497～498 页，团结出版社，北京，1994 年。

[3]　黄伯俊主编，《农药毒理·毒性手册》，人民卫生出版社，北京，1993 年。

[4]　黄星培主编，《农药中毒手册》，四川科学技术出版社，成都，1990 年。

[5]　曹凤中，“环境保护态势”，环境科学动态，（2），（1993）。

[6]　刘宏志、陈惠京、王绪卿，“1992 年中国总膳食研究——农药残留”，卫生研究，25（6），（1995）。

[7]　中国预防医学科学院标准处编，《食品卫生国家标准汇编》，中国标准出版社，北京，1992 年。

[8]　郑鹏然、周树南主编，《食品卫生工作手册》，261～442 页，714～776 页，人民卫生出版社，北京，1985 年。

[9]　钱传范，“农药残留：日允许摄入量”，载于《中国农业百科全书·农药卷》，311 页，477 页，中国农业出版社，北京，1993 年。

[10] 庄无忌主编，《各国食品和饲料中农药兽药残留限量大全》，942～980页，中国对外经济贸易出版社，北京，1995年。
[11] 王宏康，环境化学，**10** (5)，35 (1991)。
[12] 叶岱夫，农村生态环境，(2)，27 (1986)。
[13] 杨卓亚、王宏康，"污泥施肥铅对作物污染的研究"，环境科学，**14** (6)，(1993)。
[14] 郑微云、翁恩琪主编，《环境毒理学概论》，厦门大学出版社，厦门，1993年。
[15] 倪淑华等，"工业区与非工业区镉对食品污染情况调查"，中国公共卫生学报，**13** (3)，(1994)。
[16] 陈利秋，"中国有害废物污染现状与控制对策探讨"，环境科学，**15** (5)，(1994)。
[17] H.D. 格莱翰著，黄伟坤译，《食品安全性》，1～39页，轻工业出版社，北京，1987年。
[18] 曹凤中，"环境保护态势"，环境科学动态，(1)，(1993)。
[19] 刘国信，"日本接连发生食物中毒事件"，中国食品报，3，(北京) (1996年7月24日)。
[20] 沈力钧，"O-157是否威胁中国?"，科技日报，(社会文化周刊)，1，(北京) (1996年8月11日)。
[21] 中国科学院微生物研究所《常见与常用真菌》编写组编，《常见与常用真菌》，151～153页，155页，科学出版社，北京，1973年。

基本参考文献

1. 武汉医学院主编，《营养与食品卫生学》，人民卫生出版社，北京，1984年。
2. 叶世柏主编，《化学性食物中毒与检验》，北京大学出版社，北京，1989年。
3. 刘永荣等译，《国际农药残留量限量手册》，国家商检局中国进出口商品检验技术研究所情报室，1986年。
4. 史鹏达编著，《食物中毒》，广东科学技术出版社，广州，1989年。
5. 刘志诚、于守洋主编，《营养与食品卫生学》，第2版，140～217页，264～291页，人民卫生出版社，北京，1987年。
6. 姚志麒、陈秉衡主编，《环境卫生学》，第2版，人民卫生出版社，北京，1987年。
7. 国家进出口商品检验局科学技术委员会编，《FAO/WHO食品标准法典》，中国轻工业出版社，北京，1993年。
8. C. 赖利著，轻工业出版社翻译组译，《食品的金属污染》，轻工业出版社，北京，1986年。
9. P. J. Craig 著，王连生等编译，《环境中的有机金属化合物》，南京大学出版社，南京，1989年。
10. 韦启伶、张志良编著，《常见食物中毒及预防》，四川科学技术出版社，成都，1988年。
11. 无锡轻工业学院等编，《食品微生物学》，201～325页，轻工业出版社，北京，1987年。
12. 杨洁彬等著，《食品微生物学》，第2版，189～222页，北京农业大学出版社，北京，1995年。
13. Hayes, P. R., "Food Microbiology and Hygiene", pp. 24～135, Elsevier Applied Science Publishers, London. New York, 1985.
14. Frazier, C. W., Westhoff, C. D., "Food Microbiology", 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1978.
15. William, T. H., Harry, V. H., "Food Safety and Quality Assurance", 2nd Printing, pp. 66～88, IOWA State University Press/Ames, 1993.
16. George, J. B., "Basic Food Microbiology", 2nd ed., pp. 393～432, Van Nastrand Reinhold, New York, 1989.
17. James, M. J., "Modern Food Microbiology", pp. 187～234, pp. 455～611, Van Nastrand Reinhold, New York, 1992.
18. Anthony, J. R., Paul, C., "Environment and Health", pp. 125～129, pp. 163～182, Edward Arnold, 1983.
19. Rufus, K. G., "Food Sanitation", 2nd ed., pp. 19～67, pp. 131～238, AVI Publishing Co. Inc., Westrort, Connecticut, 1983.
20. Hathcox, K. A. et al., *Food Microbiology*, **13**, 213～225 (1996).
21. Booth, A. R. et al., *Food Microbiology*, **13**, 237～242 (1996).

shipin、yaopin ji huazhuangpin yong zhuoseji

食品、药品及化妆品用着色剂 Colorants for Food, Drugs and Cosmetics

施怀炯 上海市染料研究所

1. **定义** …… 929
2. **分类和制备** …… 929
2.1. 合成着色剂 …… 937
2.1.1. 偶氮类着色剂 …… 937
2.1.2. 蒽醌类着色剂 …… 937
2.1.3. 靛类着色剂 …… 937
2.1.4. 三芳基甲烷类着色剂 …… 937
2.1.5. 呫吨类着色剂 …… 937
2.1.6. 喹啉类着色剂 …… 937
2.1.7. 吡唑啉酮类着色剂 …… 937
2.1.8. 芘类着色剂 …… 938
2.1.9. 无机颜料 …… 938
2.1.10. 色淀 …… 938
2.1.11. 其他合成着色剂 …… 938
2.2. 天然着色剂 …… 938
2.2.1. 结构分类 …… 938
2.2.2. 制备 …… 938
3. **安全性评价** …… 939
4. **食品着色剂** …… 940
4.1. 食品着色剂的卫生标准 …… 940
4.2. 食品着色剂的质量标准 …… 940
4.3. 合成食品着色剂在不同溶剂中的溶解度 … 944
4.4. 合成食品着色剂的pH稳定性 …… 944
4.5. 合成食品着色剂接触其他食品添加剂时的稳定性 …… 945
5. **药品着色剂** …… 945
6. **化妆品着色剂** …… 945
6.1. 化妆品着色剂的卫生标准 …… 945
6.2. 化妆品暂用着色剂的质量标准 …… 945
6.3. 化妆品着色剂的溶解度 …… 948
6.4. 化妆品着色剂的牢度 …… 948
基本参考文献 …… 949

1. 定 义

1973年，Michael J. Dunn和Stanley P. Steibach提出了食品、药品及化妆品用着色剂的定义："在规定条件下能保证安全及对人体无害的前提下，任何物质，不论是染料、颜料或其他物质，也不论其来自化工合成或相似技巧，或是从植物、动物、矿物通过萃取、抽提或其他衍生方法得到的，当应用于食品、药品或化妆品中，或直接作用于人体及人体的某一部分时，有赋予颜色的能力。"

作为食品、药品及化妆品用着色剂，必须遵循以下准则：

(1) 必须是法规许可的。

(2) 在正常使用量及允许使用范围中是安全的，有明确的化学组成，且无杂质。

(3) 无臭，无味，可与其他添加剂和辅料互混。

(4) 在正常加工条件下是稳定的，在特殊情况下要求对光、热、pH值、氧化、还原稳定。

(5) 色泽艳亮，着色力高，以最小的用量就能得到满意的色泽。

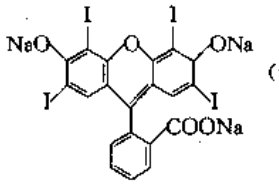
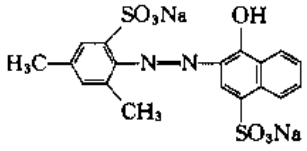
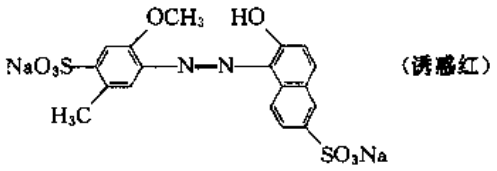
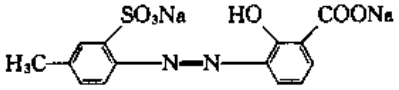
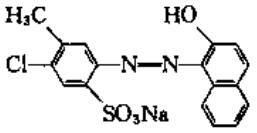
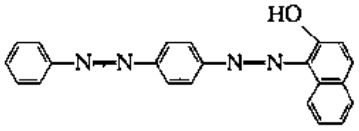
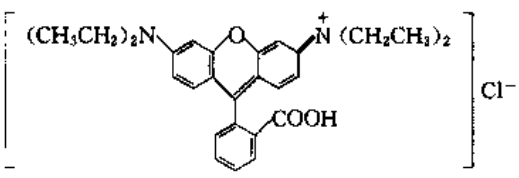
(6) 作为商品，应有足够的生产量和使用量，易于掌握和使用。

2. 分类和制备

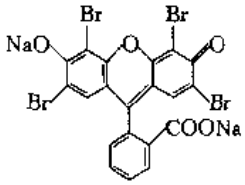
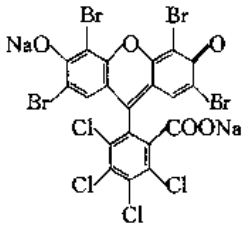
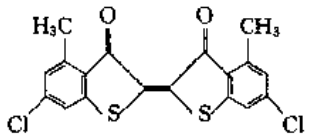
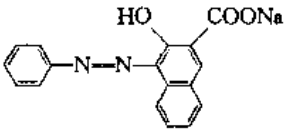
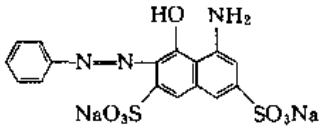
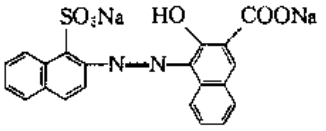
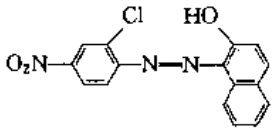
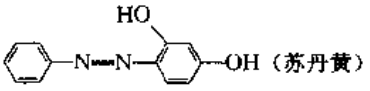
食品、药品、化妆品着色剂根据来源及制造方法可分为合成着色剂和天然着色剂两类。

目前，经中国卫生部批准的食品、药品和化妆品用着色剂包括合成着色剂和天然着色剂，约为120种。部分食品、药品和化妆品用着色剂见表1。主要天然着色剂的性质和牢度见表2。

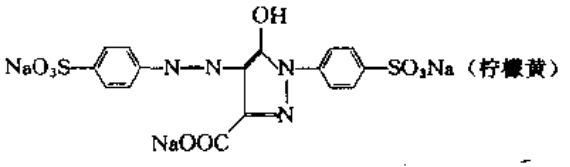
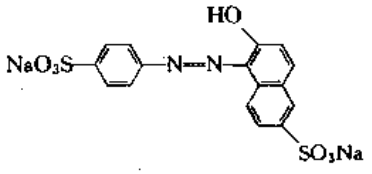
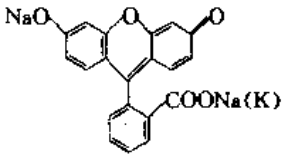
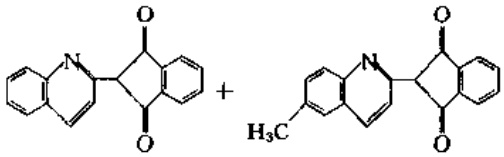
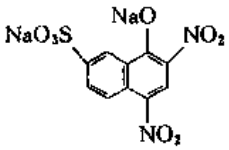
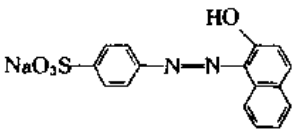
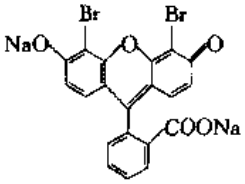
表1 部分食品、药品和化妆品用着色剂

CI 编 号	化学结构、名称	分 类
CI 45430	 (赤藓红)	食品着色剂 No. 08. 003； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 1
CI 45430：1	铝色淀	食品着色剂 No. 08. 003； 药品着色剂
CI 14700		化妆品着色剂 No. 2
CI 16035	 (诱惑红)	食品着色剂 No. 08. 012； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 3
CI 16035：1	铝色淀	食品着色剂 No. 08. 012； 药品着色剂
CI 15850		化妆品着色剂 No. 4
CI 15850：1	钙色淀	化妆品着色剂 No. 5
CI 15585		化妆品着色剂 No. 6
CI 15585：1		化妆品着色剂 No. 7
CI 26100		化妆品着色剂 No. 8
CI 45170		化妆品着色剂 No. 9

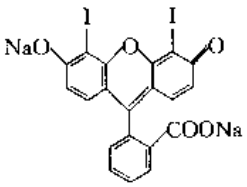
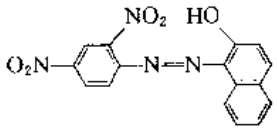
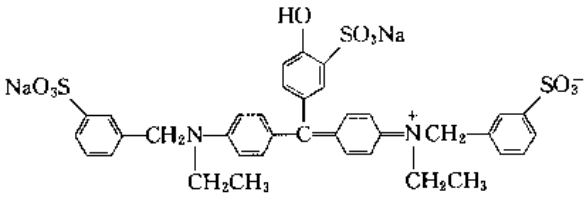
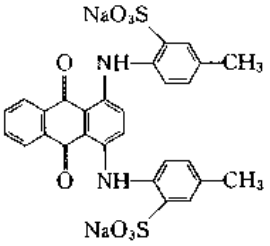
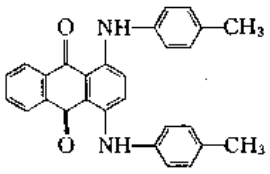
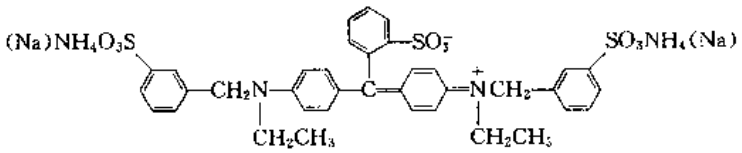
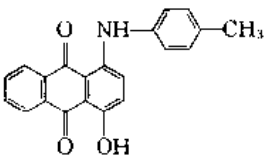
续表

CI 编 号	化学结构、名称	分 类
CI 45380：2		化妆品着色剂 No. 10
CI 45380		化妆品着色剂 No. 11
CI 45410：1		化妆品着色剂 No. 12
CI 45410		化妆品着色剂 No. 13
CI 73360		化妆品着色剂 No. 14
CI 15800：1	 钡色淀	化妆品着色剂 No. 15
CI 17200		化妆品着色剂 No. 16
CI 15880：1	 钙、锰色淀	化妆品着色剂 No. 17
CI 12085		化妆品着色剂 No. 18
CI 11920		化妆品着色剂 No. 19

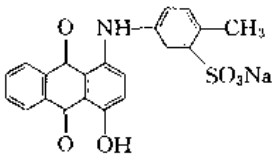
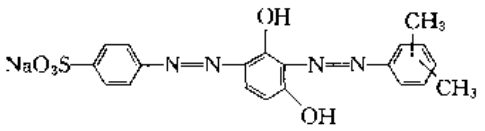
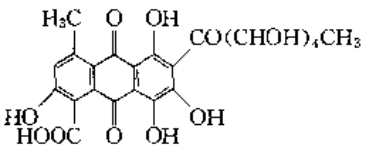
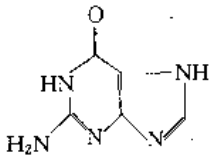
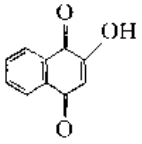
续表

CI 编号	化学结构、名称	分类
CI 19140	 （柠檬黄）	食品着色剂 No. 08. 005； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 20
CI 19140：1	铝色淀	食品着色剂 No. 08. 005
CI 15985	 （日落黄）	食品着色剂 No. 08. 006； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 21
CI 15985：1		食品着色剂 No. 08. 006； 药品着色剂
CI 45350：1		化妆品着色剂 No. 22
CI 45350		化妆品着色剂 No. 23[①]
CI 47005	化妆品着色剂 No. 25 的水溶性磺化衍生物	化妆品着色剂 No. 24
CI 47000	 （2：1）	化妆品着色剂 No. 25
CI 10316		化妆品着色剂 No. 26
CI 15510		化妆品着色剂 No. 27
CI 45370：1		化妆品着色剂 No. 28

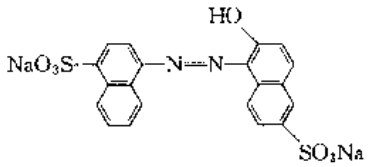
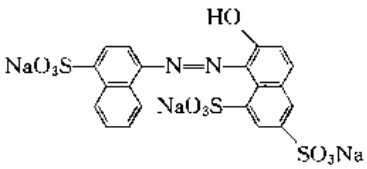
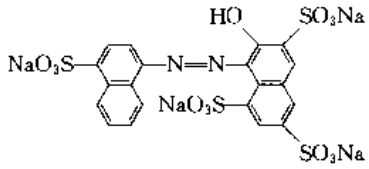
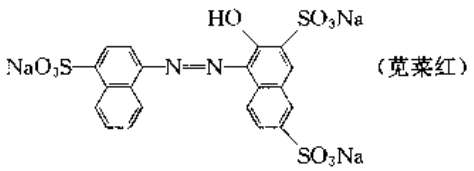
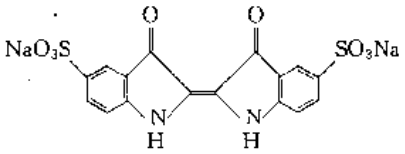
续表

CI 编　号	化学结构、名称	分　类
CI 45425：1		化妆品着色剂 No. 29
CI 45425		化妆品着色剂 No. 30
CI 12075		化妆品着色剂 No. 31
CI 42053		化妆品着色剂 No. 32
CI 61570		化妆品着色剂 No. 33
CI 61560		化妆品着色剂 No. 34
CI 59040	pyranin	化妆品着色剂 No. 35
CI 42090	 （亮蓝）	食品着色剂 No. 08. 007； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 36， No. 37
CI 60725		化妆品着色剂 No. 38

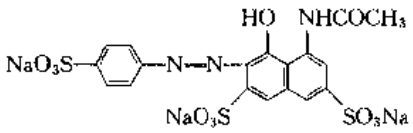
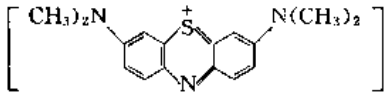
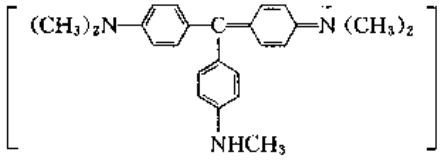
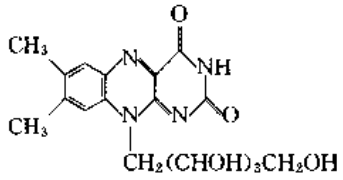
续表

CI 编 号	化学结构、名称	分 类
CI 60730		化妆品着色剂 No. 39
CI 20170		化妆品着色剂 No. 40
CI 77000	铝 粉	化妆品着色剂 No. 41
CI 75130	β-胡萝卜素	食品着色剂 No. 08.010； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 42
CI 77163	BiOCl(氯氧化铋)	化妆品着色剂 No. 43
CI 77499	FeO,Fe_2O_3(氧化铁黑)	药品着色剂(中国上海市标准)； 化妆品着色剂 No. 44
CI 77400	青 铜 粉	化妆品着色剂 No. 45
CI 75470	 (胭脂红)	化妆品着色剂 No. 46
CI 77289	$Cr_2O(OH)_4$(氢氧化铬绿)	化妆品着色剂 No. 47
CI 77288	Cr_2O_3(氧化铬绿)	化妆品着色剂 No. 48
CI 77400	铜 粉	化妆品着色剂 No. 49
CI 77520	$NH_4Fe[Fe(CN)_6]\cdot xH_2O$(亚铁氰化铁铵)	化妆品着色剂 No. 50
CI 77510	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3\cdot xH_2O$(亚铁氰化铁)	化妆品着色剂 No. 51
CI 75170	 (鸟嘌呤)	化妆品着色剂 No. 52
CI 75480	 (指甲花)	化妆品着色剂 No. 53
CI 77742	$NH_4MnP_2O_7$(焦磷酸锰铵，锰紫)	化妆品着色剂 No. 54
CI 77019	云 母	化妆品着色剂 No. 55

续表

CI 编　号	化学结构、名称	分　类
CI 75810	叶绿酸钾铵铜	食品着色剂 No. 08. 009； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 56
CI 77491	Fe_2O_3(氧化铁红)	药品着色剂①； 化妆品着色剂 No. 57
CI 77891	TiO_2(二氧化钛)	食品着色剂 No. 08. 011； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 58
CI 77007 CI 77013	群青蓝 $Na_7Al_2Si_3S_2O_{12}$或 $Na_8Al_6Si_6S_2O_{24}$(群青绿)	化妆品着色剂 No. 59
CI 77492	$FeO(OH)\cdot nH_2O$(氧化铁黄)	化妆品着色剂 No. 60
CI 77947	ZnO(氧化锌)	药品着色剂①； 化妆品着色剂 No. 61
CI 16045		化妆品着色剂 No. 62
CI 16255	 (食用胭脂红)	食品着色剂 No. 08. 002； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 63
CI 16255：1	铝色淀	食品着色剂 No. 08. 002； 药品着色剂
CI 16290		化妆品着色剂 No. 64
CI 16185	 (苋菜红)	食品着色剂 No. 08. 001； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 65
CI 16185：1	铝色淀	食品着色剂 No. 08. 001； 药品着色剂
CI 73015	 (靛蓝)	食品着色剂 No. 08. 008； 药品着色剂； 化妆品着色剂 No. 66
CI 73015：1	铝色淀	食品着色剂 No. 08. 008； 药品着色剂
	$(CH_3COO)_2Pb$(乙酸铅)	化妆品着色剂 No. 67

续表

CI 编 号	化学结构、名称	分 类
	 (新红)及铝色淀	食品着色剂 No. 08.004；药品着色剂
CI 52015	 (亚甲蓝)	药品着色剂①
CI 42535	 (甲紫)	药品着色剂①
	 (核黄素)	药品着色剂①
	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$(氧化铁黄)	药品着色剂
	Fe_2O_3(氧化铁棕、氧化铁紫)	药品着色剂

① 按《中华人民共和国药典一九九五年版二部》的规定(见基本参考文献7)。

表2 主要天然着色剂的性质和牢度

食品着色剂代码 No.	名 称	色 调	溶解性			牢度						
			水	乙醇	油	耐光性	耐热性	耐盐性	耐微生物性	耐金属性	液态变化(色泽)	着色性
08.010	β-胡萝卜素	黄→橙	×	△		△	○	○	○	○	○	×
08.101	甜菜红	红	✓	○	×	△	×	○	○	○	○	△
08.102	姜黄	黄	△	✓	○	△	△	△	○	△	○	✓
08.103	红花黄	黄	✓	○	×	○	△	○	○	△	○	△
08.104	紫胶红(虫胶红)	橙→红紫	△	✓	×	✓	✓	✓	○	×	×	△
08.106	辣椒红	橙→红	×	△	✓	△	○	○	○	○	○	×
08.108 08.110	焦糖色		✓	△	×	✓	✓	✓	○	○	○	×
08.112	栀子黄	黄	✓	○	×	△	△	○	○	○	○	✓
08.115	高粱红	褐	✓	○	×	✓	✓	✓	○	○	○	✓
08.116	玉米黄	红→红紫	✓	○	×	○	○	○	○	×	×	△
08.120	红曲红	红	○	✓	×	△	○	○	○	○	○	✓
08.123	栀子蓝	蓝	✓	○	×	○	○	○	○	○	○	△
08.135	葡萄皮红	紫红→红紫	✓	○	×	○	○	○	○	×	×	△

注：✓—非常好；○—良好；△—稍有变化；×—显著变化。

2.1. 合成着色剂

目前可全部用于食品、药品、化妆品的合成着色剂都是工业化生产的，其中只有极少数如靛蓝及 β-胡萝卜素过去是存在于自然界中。合成着色剂由于采用化工单元合成方法制造，在商业上占有重要的地位。过去合成着色剂由于原料来源而一度被称为焦油染料。今天由于制造合成着色剂的原料大部分来自石油，因而焦油染料的名称也就不再使用了。

与天然着色剂相比，合成着色剂具有更高的着色力和更广泛的色谱及价廉、匀一、更鲜艳和良好的性能，它们可以单独使用，也可以与其他合成着色剂混合使用以得到各种需要的色谱。

合成着色剂及色淀一般以粉末状商品出售，根据应用需要加入盐、糖或其他批准用于食品的溶剂及稀释剂，也可以加工成颗粒、浆状、溶液及悬浮体等多种剂型。

食品、药品及化妆品用合成着色剂各具有不同的化学结构，分别归属于各个化工染料类别。

2.1.1. 偶氮类着色剂

偶氮类着色剂是合成着色剂中品种最多、产量最大的一类，亦是食品、药品及化妆品着色剂中产量最大的一类。它们一般采用由芳香胺类化合物经重氮化后与芳香酚类或杂环酚类化合物偶合制造，具有一个或几个偶氮特征基（—N═N—）的染料或颜料，可有以下 4 种类型。

（1）不含磺酸基的不溶性颜料　如化妆品着色剂 No. 18、No. 31。化妆品着色剂 No. 18 在偶合过程中就形成了不溶性颜料，其 —N═N— 基邻位氯原子造成的立体阻碍效应使其成为低溶解度、高光稳定性的颜料。

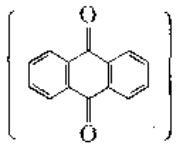
（2）不含磺酸基的可溶性染料　如化妆品着色剂 No. 8、No. 19，是不溶于水但溶于溶剂的溶剂染料。

（3）含磺酸基的不溶性颜料　是由含有一个磺酸基的着色剂制造的，其磺酸基很容易转化为不溶性金属盐。大多数情况下，磺酸盐处于 —N═N— 偶氮基的邻位，进一步降低了磺酸基的溶解性能。这些产品的色泽视与其分子结合的金属以及着色剂的物化性能而定。食品着色剂色淀 No. 08. 001、No. 08. 002、No. 08. 004、No. 08. 005、No. 08. 006、No. 08. 012 和化妆品着色剂 No. 3、No. 5、No. 7、No. 17，是含磺酸基的不溶性颜料。

（4）含磺酸基的可溶性染料　可溶性偶氮染料含有一个或几个磺酸基，其水溶解度视其所含磺酸基数及它们在分子中的位置而定。主要有食品添加剂 No. 08. 001、No. 08. 002、No. 08. 004、No. 08. 005、No. 08. 006、No. 08. 012 和化妆品着色剂 No. 27 等。

2.1.2. 蒽醌类着色剂

蒽醌类着色剂主要由于其具有特征的蒽醌结构（1）



（1）

而命名。属于此类着色剂的有含磺酸基的水溶性蒽醌着色剂化妆品着色剂 No. 33 及水不溶性羟基蒽醌着色剂化妆品着色剂 No. 38。蒽醌类着色剂应用于化妆品时，具有良好的物理和化学性能及光稳定性。

2.1.3. 靛类着色剂

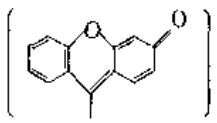
属于此类别的着色剂有红色的水不溶性硫靛桃红着色剂化妆品着色剂 No. 14，以及食品着色剂 No. 08. 008（水溶性靛蓝二磺酸钠盐）。

2.1.4. 三芳基甲烷类着色剂

如食品添加剂 No. 08. 007，化妆品着色剂 No. 36、No. 37，有 3 个芳香环连接于 1 个中心碳原子上，它们都是含磺酸基的阴离子型水溶性着色剂，具有鲜艳的色泽。

2.1.5. 呫吨类着色剂

此类着色剂因含有特征呫吨结构（2）而命名。呫吨类着色剂可以是酸性着色剂，也可以是碱性着色剂。酸性呫吨着色剂有两个互变异构形态——苯酚型或荧环结构，都是水溶性较差的，如化妆品着色剂 No. 10、No. 29。但醌型或呫吨型是高水溶性的钠盐荧环化合物，如化妆品着色剂 No. 11、No. 30。目前尚无经认可批准的碱性呫吨类着色剂。



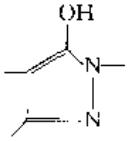
（2）

2.1.6. 喹啉类着色剂

合成着色剂中有两个喹啉结构的着色剂，它们是化妆品着色剂 No. 25 以及其水溶性磺化衍生物化妆品着色剂 No. 24。它们是通过苯酐缩合二甲基喹啉而制造的。

2.1.7. 吡唑啉酮类着色剂

吡唑啉酮类着色剂因含有（3）基团而命名。一般是黄色着色剂，如食品着色剂 No. 08. 005（药品着色剂，化妆品着色剂 No. 20）。是世界上大量生产的食品着色剂



（3）

之一。

2.1.8. 茋类着色剂

茋类着色剂如化妆品着色剂 No. 35 等。

2.1.9. 无机颜料

无机颜料是合成着色剂的一个大类，如食品着色剂 No. 08. 011，药品着色剂黄氧化铁（$Fe_2O_3 \cdot H_2O$）、红氧化铁（Fe_2O_3）、紫氧化铁（Fe_2O_3）、黑氧化铁（Fe_3O_4），化妆品着色剂 No. 41、No. 43、No. 45、No. 47、No. 48、No. 49、No. 50、No. 51、No. 54、No. 55、No. 57、No. 58、No. 59、No. 60、No. 67。

2.1.10. 色 淀

色淀是一类特别的着色剂，它是从可溶性着色剂经沉淀分布于已经批准应用的不溶性色基或基体上制取的。如制备药品或化妆品色淀，则基质可以选用氧化铝、白土、二氧化钛、氧化锌、滑石粉、云母、松香、苯甲酸铝、碳酸钙等。或混合上列任何两种及两种以上的组分，可以生成可观数量的不同色泽的着色剂，具有相应的物理化学性能。只有氧化铝是批准用于食品着色剂的唯一基质，也只有法定批准的水溶性合成食品着色剂才能作为制备食品色淀的唯一原料。

食品色淀的定义如下："分布于氧化铝上的色淀是一种盐，它是从一个经过批准使用的水溶性食品着色剂与铝或钙的基质化合而制得的。"食品色淀一般细度为 0.1～40μm，含有纯着色剂量为 1%～40%，一般应用水平 0.1%～0.3%。食品色淀可以单独上市，也可以和其他食品色淀或业经批准的稀释剂混合；或分散在不同的食用油如氢化植物油、可可脂、丙二醇、甘油、蔗糖酱或其他经过批准的介质中制取安全性高的印刷油墨，用于印刷食品色床、胶囊打印等。色淀不溶于大部分溶剂，但在色淀中存在少量未色淀化的着色剂，会导致有些渗色或浸出现象的发生。色淀在 pH 值 3.5～9.0 时不溶于水，但超出此范围色淀的基质会溶解而释放出着色剂。

色淀具有阻光性、干式混合能力、相对不溶性以及对光和热的优良的稳定性，这些性质使制备糖果及糖果色衣更为有利，也免除了干产品着色前去湿的要求。

由于没有油溶性食品着色剂，色淀已被证明更适合用于憎水性食品如油脂、胶、蜡及食品色床的着色油墨。同样的药品及化妆品色淀的应用情况也是如此。色淀像其他颜料一样，通过在介质中分散而着色，不论是色淀的色光还是强度都取决于制造条件，同时它们的物理性质包括颗粒细度及结晶形态。

2.1.11. 其他合成着色剂

采用化工技术生产的合成着色剂，有 β-胡萝卜素、叶绿酸钾钠铜、核黄素等。

2.2. 天然着色剂

天然着色剂是自然界中存在于动植物及矿物中的着色剂（另见天然染料）。在中国用作食品、药品及化妆品着色剂的天然着色剂仍然要经过中国卫生部的批准。合成着色剂的开发已减少了天然着色剂的生产，因为天然着色剂着色力小，对金属及 pH 值敏感，缺少对光及热的稳定性，因系天然产物受原料产区、品种、气候、收获期的影响而缺少稳定一致的色光及供应的稳定性，并且与食品能相互作用，更增加了使用困难以及不希望的痕量金属、杀虫剂、除草剂及细菌污染。可是近年来由于种种原因，主要是人们对天然产品爱好的习性促使天然着色剂产量增加，同时抽提技术及应用技术也得到相应的发展，很多天然着色剂作为日常饮食的一部分而被消费，如绿色蔬菜中的叶绿素及水果中主要红色着色剂花色甙（anthocyanins）。

天然着色剂在使用时，为了得到满意的色泽，要注意选择配伍的组分、加工条件、包装以及希望的储存期。市售天然着色剂往往是几种天然着色剂的混合物，为了得到稳定的色泽，要固定原料来源和抽提纯化的方法。商品天然着色剂有液状或粉状（喷雾干燥）两种剂型。

天然着色剂一般不溶于水，而在食品加工中又必须将天然着色剂溶解，则油溶性天然着色剂可以和已经批准的乳化剂混合，促使其乳化而使用，或将乳化液喷雾干燥。如此得到的天然着色剂应用于食品和饮料中时能得到很好的分散效果。

2.2.1. 结构分类

（1）类胡萝卜素系（carotenoid） 有黄至红色色谱，主要品种有食品着色剂 No. 08. 010、No. 08. 106。

（2）类黄酮系（flavonoid） 主要有食品着色剂 No. 08. 103。

（3）黄素系（flavine） 药品着色剂核黄素。

（4）醌系（quinone） 食品着色剂 No. 08. 104。

（5）卟啉系（porphyrin） 叶绿素。

（6）二酮系（diketone） 食品着色剂 No. 08. 102。

（7）β-花青苷（β-cyanidin） 食品着色剂 No. 08. 101。

2.2.2. 制 备

（1）以其原貌使用天然着色剂。如水果的果酱、浓缩果汁类。

（2）对天然物采用干燥、粉碎等简单处理手段而得到天然着色剂。如茶叶末、咖喱粉。

（3）从天然资源（动植物）中用溶剂进行简单抽提或榨汁浓缩得到浆状的天然着色剂，或将其干燥制成粉末

状。目前食品、药品、化妆品用天然着色剂大部分属于其中。

(4) 采用生物技术用酶、微生物或酵素作用于动植物而得到天然着色剂。如食品着色剂 No. 08. 123、No. 08. 119、No. 08. 120。

(5) 动植物经热处理食品加工而得到天然着色剂。如食品添加剂 No. 08. 108、No. 08. 109、No. 08. 110。

(6) 以前是天然的但现在经人工合成得到天然着色剂(当作天然着色剂使用，实为合成着色剂)。如食品着色剂 No. 08. 010、药品着色剂核黄素。

3. 安全性评价

主要食品、药品及化妆品用着色剂的安全性评价(ADI 值) 见表 3。

表 3　主要食品、药品及化妆品用着色剂的安全性评价 (ADI 值) (1994 年)

名　称	INS 号	CI 编号 (1975 年)	ADI 值 mg/kg	报　告
allura red AC　诱惑红	129	CI 16035	0～7	TRS 669-JECFA 25/18
amaranth　苋菜红	123	CI 16185	0～0.5	TRS 710-JECFA 28/16
annatto Extracts　胭脂树橙提取物	1606	CI 75120	0～0.065	TRS 683-JECFA 26/21
beet red　甜菜红	162		无规定	TRS 759-JECFA 31/23
black currant extract　黑加仑提取物	163 iii			
brilliant black PN　亮黑	151	CI 28440	0～1	TRS 669-JECFA 25/18
brilliant blue FCF　亮蓝	133	CI 42090	0～12.5	NMRS 46/TRS 445-JECFA 13/12
caramel colour, class Ⅰ　焦糖色Ⅰ(普通法)	150a		无规定	TRS 733-JECFA 29/28
caramel colour, class Ⅱ　焦糖色Ⅱ(苛性亚硫酸盐法)	150b		不能提出	TRS 733-JECFA 29/28
caramel colour, class Ⅲ　焦糖色Ⅲ(氨法)	150c		0～200	TRS 733-JECFA 29/28
caramel colour, class Ⅳ　焦糖色Ⅳ(亚硫酸铵法)	150d		0～200	TRS 733-JECFA 29/28
carotenal, *beta*-apo-8'-　β-阿朴-8'-胡萝卜素	160e	CI 40820	0～5	NMRS 54/TRS 557-JECFA 18/16
carotene, *beta*-(synthetic)　β-胡萝卜素	160a i	CI 40820	0～5	NMRS 54/TRS 557-JECFA 18/16
carotenes(algal)　胡萝卜素(海藻)	160a i	CI 75130	不能提出	TRS 837-JECFA 41/14
carotenes(natural)　胡萝卜素(天然)	160a ii	CI 75130	不能提出	TRS 789-JECFA 35/21
carotenes(vegetable)　胡萝卜素(蔬菜)	160a i	CI 75130	可接受	TRS837-JECFA 41/14
carotenoicacid, *beta*-apo-8'-, methyl and ethyl esters　β-阿朴-8'-胡萝卜酸甲酯和乙酯	160f	CI 40825 (乙酯)	0～5	NMRS 54/TRS 557-JECFA 18/16
carthamus red　红花红		CI 75140		
carthamus yellow　红花黄			不能提出	TRS 733-JECFA 29/32
chlorophyllins, copper complexes sodium and potassium salts　叶绿素铜络合物的钾和钠盐	141 ii	CI 75810	0～15	TRS 631-JECFA 22/20
chlorophylls　叶绿素	140	CI 75810	不限	NMRS 46/TRS 445-JECFA 13/10
chlorophylls, copper complexes　叶绿素铜络合物	141 i	CI 75810	0～15	NMRS 46/TRS 445-JECFA 13/10
curcumin　姜黄素	100 i	CI 75300	0～0.1	TRS 828-JECFA 39/27
erythrosine　赤藓红	127	CI 45430	0～0.1	TRS 826-JECFA 37/19
fast green FCF　坚牢绿	143	CI 42053	0～25	TRS 751-JECFA 30/24
grape skin extract　葡萄皮提取物	163 ii		0～2.5	TRS 683-JECFA 26/21
indigotine　靛蓝	132	CI 73015	0～5	NMRS 54/TRS 557-JECFA 18/17
paprika oleoresin　辣椒油树脂	160c		不能提出	TRS 789-JECFA 35/23
ponceau 4R　胭脂红	124	CI 16255	0～4	TRS 696-JECFA 27/20
sunset yellow FCF　日落黄	110	CI 15985	0～2.5	TRS 683-JECFA 26/24
tartrazine　柠檬黄	102	CI 19140	0～7.5	NMRS 38/TRS 309-JECFA 8/14
titanium dioxide　二氧化钛	171	CI 77891	不限	NMRS 46/TRS 445-JECFA 13/12
turmeric　姜黄	100 ii		不能提出	TRS 751-JECFA 30/20
turmeric oleoresin　姜黄油树脂			不能提出	TRS 789-JECFA 35/22
alkanet and alkanin　紫草根和紫草素	103	CI 75520 CI 75530 (1956年)	不能提出	

续表

名 称	INS号	CI编号(1975年)	ADI值 mg/kg	报 告
anthocyanins 花式苷	163 i		不能提出	见葡萄皮提取物
bixin 胭脂树橙			0～0.53	
canthaxanthin 斑蝥黄	161g	CI 40850	不能提出	最后评价1989
citraxanthin 柠檬黄			不能提出	最后评价1987
cochineal extract (formerly cochineal and carmincacid) 胭脂红提取物	120	CI 75470	不能提出	
norbixin 降胭脂树橙			不能提出	
orchil and orcein 苔色素与苔红素	182	CI 1242 (1924年)	不能提出	最后评价1974
persian berlies 波斯浆果			延迟标定	最后评价1977
quercetin and quercitron 栎精和栎皮粉		CI 75670 (1956年)	不能提出	最后评价1977
riboflarin 核黄素	101 i		0～0.5	
riboflarin 5'-phosphate sodium 核黄素5'-磷酸钠	101 ii		0～0.5	
saffron 藏红花			食品配料	
tagetes extract 万寿菊提取物	161b		不能提出	最后评价1987
ultramarines 群青				最后评价1977

注：引自FAO/WHO，"Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expext Committee on Food Additives (JECFA)"，1994。

4. 食品着色剂

4.1. 食品着色剂的卫生标准

食品着色剂使用的卫生标准包括批准使用的品种、使用范围及最大使用量的限制，应严格按照中国卫生部发布的《中国食品添加剂使用卫生标准·着色剂部分》(GB 2760--1996）的规定执行，见表4。

4.2. 食品着色剂的质量标准

为了保证人民健康和使用的安全性，对食品着色剂必须制订完整的国家标准。食品着色剂的国家标准为强制性标准。食品着色剂的国家标准包括两方面的指标，一个是化学指标，一个是卫生指标。

表4 食品添加剂使用的卫生标准（食品着色剂部分）

食品着色剂代码No.	名 称	CI编号	《染料索引》名称色号	食品和药物管理局(美国)法定名称	使 用 范 围	最大使用量 g/kg	备 注
08.001	苋菜红 苋菜红铝色淀	CI 16185	食品红 No. 9		高糖果汁(味)或果汁(味)饮料，碳酸饮料，配制酒，糖果，糕点上彩装，青梅，山楂制品，腌制小菜 红绿丝，染色樱桃罐头(系装饰用)	0.05 0.10	同一色泽的色素混合使用时，其用量不得超过单一色素的允许量 固体饮料及高糖果汁或果味饮料，色素加入量按该产品的稀释倍数加入
08.002	胭脂红 胭脂红铝色淀	CI 16255	食品红 No. 7		豆奶饮料 红肠衣 虾(味)片 糖果包衣 冰淇淋	0.025 0.025 0.05 0.10 0.025	

续表

食品着色剂代码 No.	名称	CI 编号	《染料索引》名称色号	食品和药物管理局(美国)法定名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
08.003	赤藓红 赤藓红铝色淀	CI 45430	食品红 No. 14	FD & C red No. 3	高糖果汁(味)或果汁(味)饮料，碳酸饮料，配制酒，糖果，糕点，糕点上彩装，青梅	0.05	同一色泽的色素混合使用时，其用量不得超过单一色素的允许量 固体饮料及高糖果汁或果味饮料，色素加入量按该产品的稀释倍数加入
08.004	新红 新红铝色淀				红绿丝，染色樱桃罐头(系装饰用)	0.10	
08.005	柠檬黄 柠檬黄铝色淀	CI 19140	食品黄 No. 4	FD & C yellow No. 5	高糖果汁(味)或果汁(味)饮料，碳酸饮料，配制酒，糖果，糕点上彩装，西瓜酱罐头，青梅，虾(味)片，渍制小菜，红绿丝	0.1	
					冰淇淋	0.02	
					植物蛋白饮料，乳酸菌饮料	0.05	
08.006	日落黄 日落黄铝色淀	CI 15985	食品黄 No. 3	FD & C yellow No. 6	高糖果汁(味)或果汁(味)饮料，碳酸饮料，配制酒，糖果，糕点上彩装，西瓜酱罐头，青梅，乳酸菌饮料，虾(味)片	0.10	
					糖果包衣，红绿丝	0.20	
					冰淇淋	0.09	
08.007	亮蓝 亮蓝铝色淀	CI 42090	食品蓝 No. 2	FD & C blue No. 1	高糖果汁(味)或果汁(味)饮料，碳酸饮料，配制酒，糖果，糕点上彩装，染色樱桃罐头(系装饰用，不宜食用)，青梅，虾(味)片	0.025	
					冰淇淋，红绿丝	0.10	
08.008	靛蓝 靛蓝铝色淀	CI 73015	食品蓝 No. 1	FD & C blue No. 2	渍制小菜	0.01	
					高糖果味(汁)或果汁(味)饮料，碳酸饮料，糖果，糕点上彩装，染色樱桃罐头(系装饰用)，青梅	0.10	
					红绿丝	0.20	
08.009	叶绿素铜钠盐	CI 75810	天然绿 No. 3		配制酒，糖果，青豆罐头，果冻，冰淇淋，冰棍，糕点上彩装，雪糕，饼干	0.50	
08.010	胡萝卜素	CI 75130	天然黄 No. 26		各类食品	按生产需要适量使用	
08.011	二氧化钛	CI 77891	颜料白 No. 6		糖果包衣	2.0	
					凉果	10	
08.012	诱惑红	CI 16035	食品红 No. 17	FD & C red No. 40	糖果包衣	0.085	
					冰淇淋，炸鸡调料	0.07	
08.101	甜菜红				各类食品	按生产需要适量使用	
08.102	姜黄				高糖果汁(味)或果汁(味)饮料，碳酸饮料，配制酒，糖果，糕点上彩装，红绿丝，调味类罐头，青梅，冰棍	按生产需要适量使用	
					面包，糕点，酱腌菜	0.01(以姜黄素计)	

续表

食品着色剂代码 No.	名称	CI编号	《染料索引》名称色号	食品和药物管理局(美国)法定名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
08.103	红花黄				高糖果汁(味)或果汁(味)饮料,碳酸饮料,配制酒,糖果,糕点上彩装,红绿丝罐头,青梅,冰淇淋,冰棍,果冻,蜜饯	0.20	同一色泽的色素混合使用时,其用量不得超过单一色素的允许量 固体饮料及高糖果汁或果味饮料,色素加入量按该产品的稀释倍数加入
08.104	紫胶红(虫胶红)				果蔬饮料,碳酸饮料,配制酒,糖果,果酱,调味类罐头	0.5	
08.105	越桔红				果汁(味)型饮料,冰淇淋	按生产需要适量使用	
08.106	辣椒红				冰淇淋,糕点上彩装,雪糕,冰棍,饼干,熟肉制品,人造蟹肉,酱料,糖果	按生产需要适量使用	
08.107	辣椒橙						
08.108	焦糖色(不加氨生产)				糖果,果汁(味)型饮料,饼干,酱油,食醋,雪糕,冰棍,调味类罐头,冰淇淋	按生产需要适量使用	
08.109	焦糖色(亚硫酸铵法)				碳酸饮料,黄酒,葡萄酒	按生产需要适量使用	
08.110	焦糖色(加氨生产)				糖果,果汁(味)型饮料,饼干,酱油,食醋,雪糕,冰棍,冰淇淋,调味类罐头	按生产需要适量使用	
08.111	红米红				冰淇淋,糖果,配制酒	按生产需要适量使用	
08.112	栀子黄				果汁(味)型饮料,配制酒,糕点上彩装,糕点,雪糕,冰棍,蜜饯,膨化食品,果冻,面饼,糖果,栗子罐头	0.3	
08.113	菊花黄浸膏				果汁(味)型饮料,糖果,糕点上彩装	0.3	
08.114	黑豆红				果汁(味)型饮料,糖果,配制酒,糕点上彩装	0.8	
08.115	高粱红				熟肉制品,果冻,糕点上彩装,饼干,膨化食品,雪糕,冰棍	0.4	
08.116	玉米黄				氢化植物油,糖果	5.0	
08.117	萝卜红				果味型饮料,糖果,配制酒,果酱,调味类罐头,蜜饯,糕点上彩装,糕点,雪糕,冰棍,果冻	按生产需要适量使用	

续表

食品着色剂代码 No.	名称	CI 编号	《染料索引》名称色号	食品和药物管理局(美国)法定名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
08.118	可可壳色				冰淇淋，饼干 豆奶饮料 配制酒 碳酸饮料 糖果，糕点上彩装	0.04 0.25 1.0 2.0 3.0	同一色泽的色素混合使用时，其用量不得超过单一色素的允许量 固体饮料及高糖果汁或果味饮料，色素加入量按该产品的稀释倍数加入
08.119	红曲米				配制酒，糖果，熟肉制品，腐乳，雪糕，冰棍，饼干，果冻，膨化食品，调味类罐头	按生产需要适量使用	
08.120	红曲红						
08.121	落葵红				糖果 碳酸饮料 糕点上彩装 果冻	0.1 0.13 0.2 0.25	
08.122	黑加仑红				碳酸饮料，起泡葡萄酒，黑加仑酒，糕点上彩装	按生产需要适量使用	
08.123	栀子蓝				果味型饮料，糕点上彩装，配制酒，糖果，果酱	0.2 0.3	
08.124	沙棘黄				氢化植物油 糕点上彩装	1.0 1.5	
08.125	玫瑰茄红				果味型饮料，糖果，配制酒	按生产需要适量使用	
08.126	橡子壳棕				配制酒 可乐型饮料	0.3 1.0	
08.127	NP 红				果酒 果汁型饮料，碳酸饮料，果酱，冰棍 糕点上彩装	3.0 4.0 10.0	
08.128	多穗柯棕				糖果，冰淇淋，配制酒 可乐型饮料	0.4 1.0	
08.129	桑椹红				果酒，果汁型饮料 糖果 果冻，山楂糕	1.5 2.0 5.0	
08.130	天然苋菜红				高糖果汁(味)或果汁(味)饮料，碳酸饮料，配制酒，糖果，糕点上彩装，红绿丝，青梅，山楂制品，染色樱桃罐头(系装饰用，不宜食用)，果冻	0.25	
08.131	金樱子棕				配制酒 碳酸饮料	0.2 1.0	
08.132	姜黄素				糖果，冰淇淋，碳酸饮料，果冻	0.01	

续表

食品着色剂代码 No.	名称	CI编号	《染料索引》名称色号	食品和药物管理局(美国)法定名称	使用范围	最大使用量 g/kg	备注
08.133	酸枣色				糖果,糕点 果汁(味)型饮料,酱油,酱菜	0.2 1.0	同一色泽的色素混合使用时,其用量不得超过单一色素的允许量 固体饮料及高糖果汁或果味饮料,色素加入量按该产品的稀释倍数加入
08.134	花生衣红				碳酸饮料 糖果,饼干,火腿肠	0.1 0.4	
08.135	葡萄皮红				配制酒,碳酸饮料,果汁(味)型饮料,冰棍 果酱 糖果,糕点	1.0 1.5 2.0	
08.136	蓝锭果红				起泡葡萄酒,冰淇淋,果汁(味)型饮料 糖果,糕点 糕点上彩装	1.0 2.0 3.0	
08.137	藻蓝(淡、海水)				雪糕,冰棍,果冻,糖果,果汁(味)型饮料,奶酪制品	0.8	
08.138	植物炭黑				糖果,饼干,糕点,米面制品	5.0	
08.139	密蒙黄				配制酒,糕点,面包,糖果,果汁(味)型饮料	按生产需要适量使用	
08.140	紫草红				果汁(味)型饮料,雪糕,冰棍,果酒	0.1	
08.141	茶黄色素				果蔬汁(味)饮料,配制酒,糖果,糕点上彩装,红绿丝,奶茶,果茶	按生产需要适量使用	
08.142	茶绿色素						
08.143	柑桔黄				面饼,饼干,糕点,糖果,果汁(味)饮料	按生产需要适量使用	

注:摘自GB 2760—1996(《中国食品添加剂使用卫生标准·着色剂部分》,中国卫生部发布,1997年2月1日实施)。

在化学指标方面,一般要求合成食品着色剂应具有尽可能高的纯度。就目前品种而言,纯染料含量一般要求≥85%,副染料的含量一般≤4%,控制染料中间体残留的最高限量,异丙醚萃取物≤2%~3%,水不溶物≤0.2%~0.3%,水分、挥发物及盐($NaCl$, Na_2SO_4)合计限量15%。在卫生指标方面,则要求控制砷As≤1mg/kg,重金属(以Pb计)≤10mg/kg,锰≤20mg/kg。

食品着色剂色淀控制质量指标为纯染料含量的10%~40%,盐酸及氨不溶物≤0.5%,水溶性氯化物及硫酸盐≤2%,砷(以As_2O_3计)≤2mg/kg,重金属(以Pb计)≤20mg/kg,钡≤0.05%。副染料符合指标。

4.3. 合成食品着色剂在不同溶剂中的溶解度

合成食品着色剂在不同溶剂中的溶解度见表5。

表5 合成食品着色剂在不同溶剂中的溶解度

(25℃),g/100mL

食品着色剂代码 No.	名称	溶剂			
		水	乙醇	丙三醇(甘油)	丙二醇
08.007	亮蓝	20.0	0.15	20.0	20.0
08.008	靛蓝	1.6		1.0	0.1
08.003	赤藓红	9.0		20.0	20.0
08.012	诱惑红	22.0	0.001	3.0	1.5
08.005	柠檬黄	20.0		18.0	7.0
08.006	日落黄	19.0		20.0	2.2

4.4. 合成食品着色剂的pH稳定性

合成食品着色剂的pH稳定性见表6。

表 6　合成食品着色剂的 pH 稳定性

食品着色剂代码 No.	名称	pH 值				备　注
		3	5	7	8	
08.007	亮蓝	1星期后微退色	1星期后十分轻微退色	1星期后十分轻微退色	1星期后十分轻微退色	08.012 诱惑红、08.006 日落黄、08.005 柠檬黄在 pH 值3～8时无显著变化
08.008	靛蓝	1星期后可看到退色	1星期后可看到退色	1星期后严重退色	完全退色	
08.003	赤藓红	不　溶	不　溶	没有看到改变	没有看到改变	

表 7　合成食品着色剂接触其他食品添加剂时的稳定性

食品着色剂代码 No.	名称	其他食品添加剂				备　注
		苯甲酸钠 (1%)	抗坏血酸 (1%)	二氧化硫 (25mg/kg)	二氧化硫 (250mg/kg)	
08.007	亮蓝	没有看到改变	1星期后轻微退色	没有看到改变	1星期后十分轻微退色	08.008 靛蓝，在10%葡萄糖液中1周后退色，在10%蔗糖液中轻微退色
08.008	靛蓝	1星期后轻微退色	1星期后严重退色	完全退色	完全退色	
08.003	赤藓红	1星期后十分轻微退色	不溶	不溶	不溶	
08.012	诱惑红	没有看到改变	没有看到改变	没有看到改变	没有看到改变	
08.005	柠檬黄	没有看到改变	1星期后看到退色	1星期后看到退色	1星期后看到退色	
08.006	日落黄	没有看到改变	1星期后严重退色	1星期后看到退色	1星期后看到退色	

4.5.　合成食品着色剂接触其他食品添加剂时的稳定性

合成食品着色剂接触其他食品添加剂时的稳定性见表7。

5.　药品着色剂

1963年4月，卫生部以(63)卫药政字第203号文批准："凡能食用的染料才能用于药品着色，不能食用的亦不能用于药月。"1993年上海市卫生局批准的《上海市药品标准》(1993年版)中增加了黄氧化铁($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)、紫氧化铁(Fe_2O_3)、棕氧化铁(Fe_2O_3)、黑氧化铁(Fe_3O_4)着色剂。药品着色剂还包括《中华人民共和国药典》(1995年版)二部中登录的具有着色剂作用的药品，有荧光素钠(CI 45350)、药用碳、红氧化铁(Fe_2O_3)、氧化锌 ZnO、甲紫 (CI 42535)、亚甲蓝 (CI 52015)。

药品着色剂的质量标准，除使用的食品着色剂应符合食品着色剂国家标准外，应严格按照《中华人民共和国药典》(1995年版)二部的规定和《上海市药品标准》(1993年版)的规定执行。

6.　化妆品着色剂

6.1.　化妆品着色剂的卫生标准

化妆品着色剂的卫生标准包括使用品种、允许使用范围及限制条件，严格按照1987年经中国卫生部批准实施的《化妆品卫生标准》(GB 7916—87)中化妆品组分中暂用着色剂的规定执行，见表8。

6.2.　化妆品暂用着色剂的质量标准

化妆品暂用着色剂的质量标准，除执行企业标准中所规定的纯度、氯化物和硫酸盐、干燥失重 (135℃) 的指标外，一般应控制铅 (Pb) ≤20mg/kg，砷 (As) ≤2mg/kg (以 As_2O_3 计)，重金属 (除 Pb 及 As) ≤30mg/kg (硫化物沉淀法)，钡 (Ba) ≤0.05%。

表8 化妆品卫生标准（暂用着色剂部分）

化妆品着色剂序号,No.	名 称	CI编号	《染料索引》名称、色号	食品和药物管理局(美国)法定名称	允许使用范围及限制条件①
1	食用赤鲜红	CI 45430	食品红 No. 14(food red 14)	FD & C red No. 3	Ⅱ
2		CI 14700	食品红 No. 1(food red 1)	FD & C red No. 4	Ⅳ
3	食用诱惑红	CI 16035	食品红 No. 17(food red 17)	FD & C red No. 40	Ⅱ
4		CI 15850	颜料红 No. 57(pigment red 57)	D & C red No. 6	Ⅱ
5		CI 15850:1	颜料红 No. 57:1(pigment red 57:1)	D & C red No. 7	Ⅱ
6		CI 15585	颜料红 No. 53(pigment red 53)	D & C red No. 8	Ⅱ；唇膏中用量<6%
7		CI 15585:1	颜料红 No. 53:1(pigment red 53:1)	D & C red No. 9	Ⅱ；唇膏中用量<6%
8		CI 26100	溶剂红 No. 23(solvent red 23)	D & C red No. 17	Ⅳ
9		CI 45170	盐基紫 No. 10(basic violet 10)	D & C red No. 19	Ⅳ
10		CI 45380:2	溶剂红 No. 43(solvent red 43)	D & C red No. 21	Ⅱ
11		CI 45380	酸性红 No. 87(acid red 87)	D & C red No. 22	Ⅱ
12		CI 45410:1	溶剂红 No. 48(solvent red 48)	D & C red No. 27	Ⅱ
13		CI 45410	酸性红 No. 92(acid red 92)	D & C red No. 28	Ⅱ
14		CI 73360	还原红 I(vat red I)	D & C red No. 30	Ⅱ
15		CI 15800:1	颜料红 No. 64:1(pigment red 64:1)	D & C red No. 31	Ⅳ
16		CI 17200	酸性红 No. 33(acid red 33)	D & C red No. 33	Ⅱ；唇膏中用量<6%
17		CI 15880:1	颜料红 No. 63:1(pigment red 63:1)	D & C red No. 34	Ⅳ
18		CI 12085	颜料红 No. 4(pigment red 4)	D & C red No. 36	Ⅱ；唇膏中用量<3%
19	食用苏丹黄	CI 11920	食品橙 No. 3(food orange 3)		Ⅱ
20	食用柠檬黄	CI 19140	食品黄 No. 4(food yellow 4)	FD & C yellow No. 5	Ⅱ
21	食用日落黄	CI 15985	食品黄 No. 3(food yellow 3)	FD & C yellow No. 6	Ⅱ
22		CI 45350:1	溶剂黄 No. 94(solvent yellow 94)	D & C yellow No. 7	Ⅳ
23		CI 45350	酸性黄 No. 73(acid yellow 73)	D & C yellow No. 8	Ⅳ
24		CI 47005	酸性黄 No. 3(acid yellow 3)	D & C yellow No. 10	Ⅱ
25		CI 47000	溶剂黄 No. 33(solvent yellow 33)	D & C yellow No. 11	Ⅳ
26		CI 10306	酸性黄 No. 1(acid yellow 1)	ext. D & C yellow No. 7	Ⅳ
27		CI 15510	酸性橙 No. 7(acid orange 7)	D & C orange No. 4	Ⅳ
28		CI 45370:1	溶剂红 No. 72(solvent red 72)	D & C orange No. 5	Ⅱ；唇膏中用量<6%
29		CI 45425:1	溶剂红 No. 73(solvent red 73)	D & C orange No. 10	Ⅳ
30		CI 45425	酸性红 No. 95(acid red 95)	D & C orange No. 11	Ⅳ
31		CI 12075	颜料橙 No. 5(pigment orange 5)	D & C orange No. 17	Ⅳ
32		CI 42053	食品绿(food green 3)	FD & C green No. 3	Ⅱ
33		CI 61570	酸性绿 No. 25(acid green 25)	D & C green No. 5	Ⅱ
34		CI 61565	溶剂绿 No. 3(solvent green 3)	D & C green No. 6	Ⅳ
35		CI 59040	溶剂绿 No. 7(solvent green 7)	D & C green No. 8	Ⅳ；外用品用量<0.01%
36	食用亮蓝	CI 42090	食品蓝 No. 2(food blue 2)	FD & C blue No. 1	Ⅱ
37		CI 42090	酸性蓝 No. 9(acid blue 9)	D & C blue No. 4	Ⅳ
38		CI 60725	溶剂紫 No. 13(solvent violet 13)	D & C violet No. 2	Ⅳ
39		CI 60730	酸性紫 No. 43(acid violet 43)	ext. D & C violet No. 2	Ⅳ

续表

化妆品着色剂序号、No.	名　称	CI编号	《染料索引》名称、色号	食品和药物管理局(美国)法定名称	允许使用范围及限制条件①
40		CI 20170	酸性橙 No. 24(acid orange 24)	D & C brown No. 1	Ⅳ
41	铝粉	CI 77000	铝粉(pigment metal 1)	aluminium powder	Ⅰ
42	β-胡萝卜素	CI 75130	β-胡萝卜素(natural yellow 26)	β-carotene	Ⅰ
43	氯氧化铋	CI 77163	氯氧化铋(pigment white 14'31)	bismuth oxychloride	Ⅰ
44	氧化铁黑(人造)	CI 77499	氧化铁黑(人造)(pigment black 11)	black iron oxide(synthetic)	Ⅰ
45	青铜粉	CI 77400	青铜粉(pigment metal 2)	bronze powder	Ⅰ
46	胭脂红	CI 75470	胭脂红(natural red 4)	carmine	Ⅰ
47	氢氧化铬绿	CI 77289	氢氧化铬绿(pigment green 18)	chromium hydroxide green	Ⅰ
48	氧化铬绿	CI 77288	氧化铬绿(pigment green 17)	chromium oxide green	Ⅰ
49	铜粉	CI 77400	铜粉(pigment metal 2)	copper powder	Ⅰ
50	亚铁氰化铁铵	CI 77520	亚铁氰化铁铵(pigment blue 27)	ferric ammonium ferrocyanide	Ⅰ
51	亚铁氰化铁	CI 77510	亚铁氰化铁	ferric ferrocyanide	Ⅰ
52	鸟嘌呤	CI 75170	鸟嘌呤(natural white 1)	guanine	Ⅰ
53	指甲花	CI 75480	指甲花(natural orange 6)	henna	仅用于染发制品，标明不能接触眼睛
54	锰紫	CI 77742	锰紫(pigment violet 16)	mangenese voilet	Ⅰ
55	云母	CI 77019	云母(pigment white 20 & 26)	mica	Ⅰ
56	叶绿酸钾钠铜	CI 75810	叶绿酸钾钠铜(natural green 3)	potassium sodium copper chlorophyllin	仅用于牙膏，用量<0.1%
57	氧化铁红	CI 77491	氧化铁红(人造)(pigment red 101)	red iron oxide(synthetic)	Ⅰ
58	二氧化钛	CI 77891	二氧化钛(Pigment white 6)	titanium dioxide	Ⅰ
59	群青	CI 77007 CI 77013	群青绿、蓝(人造)(pigment blue 29, green 24)	blue, ultramarine green	Ⅰ
60	氧化铁黄	CI 77492	氧化铁黄(人造)(pigment yellow 42843)	yellow iron oxide(synthetic)	Ⅰ
61	氧化锌	CI 77947	氧化锌(pigment white 4)	zinc oxide	Ⅰ
62		CI 16045	食品红 No. 4(food red 4)		Ⅱ
63	食用胭脂红	CI 16255	食品红 No. 7(food red 7)		Ⅱ
64		CI 16290	食品红 No. 8(food red 8)		Ⅱ
65	食用苋菜红	CI 16185	食品红 No. 9(food red 9)		Ⅱ
66	食用靛蓝	CI 73015	食品蓝 I (food blue I)	FD & C blue No. 2	Ⅱ
67	乙酸铅			lend acetatic	仅用于染发制品，制品铅含量<1%(重量/体积，以 Pb 计)，包装要标明含有乙酸铅及注意事项

注：摘自 GB 7916—87（《化妆品卫生标准-暂用着色剂》，中国卫生部1987年5月28日批准，1987年10月1日实施）。

① ：类：一般化妆品均可使用；Ⅰ类：不得用于口腔及唇部化妆品；Ⅱ类：不得用于眼部化妆品；Ⅳ类：不得用于眼部、口腔及唇部化妆品。

6.3. 化妆品着色剂的溶解度

化妆品着色剂在不同溶剂中的溶解度见表9。

6.4. 化妆品着色剂的牢度

化妆品着色剂在不同作用条件下的牢度见表10。

表9 化妆品着色剂的溶解度

化妆品着色剂序号 No.	溶剂											
	水	丙三醇(甘油)	甲醇	乙醇	凡士林	甲苯	硬脂酸	油酸	矿物油	乙醚	丙酮	醋酸丁酯
4	溶	溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶,A	不溶
5	不溶	D	不溶	不溶	D	不溶	D	D	D	不溶	不溶,A	不溶
10	不溶,BF	D	微溶	微溶	D	不溶	D	D	D	中溶	溶	不溶
11	溶,F	溶,F	溶,F	溶,F	不溶,E	不溶	不溶,E	不溶,E	不溶,E	不溶	微溶	不溶
12	不溶,B	D	微溶	微溶	D	不溶	D	D	D	不溶	微溶	不溶
13	溶	溶	溶	溶	不溶,E	不溶	不溶,E	不溶,E	不溶,E	不溶	微溶	不溶
14	不溶,U	D	不溶	不溶	不溶	不溶,A	D	D	D	不溶	不溶,A	不溶,A
15	中溶	微溶	微溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶,A	不溶,A
16	溶	溶	微溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
17	不溶	不溶	不溶	不溶	D	不溶	D	D	D	不溶	D	D
22	不溶,BF	微溶,F	溶,F	微溶	D	不溶	D	D	D	微溶	溶	不溶
23	溶,F	溶,F	溶,F	中溶	不溶,E	不溶	不溶,E	不溶,E	不溶,E	不溶	不溶	不溶
24	溶	溶	中溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	微溶	不溶
25	不溶	微溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶
26	溶	溶	中溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	中溶	不溶
27	溶	溶	溶	中溶	不溶,E	不溶	不溶,E	不溶,E	不溶,E	不溶	不溶,A	不溶
28	不溶,B	微溶	溶	中溶	D	不溶	D	D	D	中溶	溶	不溶
33	溶	溶	溶	微溶	不溶,E	不溶,A	不溶,E	不溶,E	不溶,E	不溶	微溶	不溶
34	不溶	不溶	微溶	微溶	中溶	溶	中溶	中溶	中溶	微溶	微溶	溶
35	溶,F	微溶,F	微溶,F	微溶,F	不溶	不溶	不溶	不溶,A	不溶	不溶,A	不溶,A	不溶,A
37	溶	溶	溶	溶	C	不溶	C	C	C	不溶	不溶,A	不溶
38	不溶	不溶	微溶	微溶	溶	溶	溶	溶	溶	微溶	微溶	溶
39	溶	溶	微溶	微溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	微溶	不溶
40	溶	溶	溶	微溶	不溶,E	不溶,A	不溶,E	不溶,E	不溶	微溶	微溶	不溶

注:1. A—可能有渗色或玷污;B—不溶于水,溶于碱性溶液;C—实际不溶,但用于中性或微酸性乳液中;D—实际不溶,但可研磨使均匀分散;E—实际不溶于脂肪酸、油或石蜡中,但用于碱性水溶液乳液着色;F—荧光溶液;U—在碱性中还原成无色化合物。

2. 溶—溶解度≥1%;中溶—溶解度<1%;微溶—溶解度<0.25%。

表10 化妆品着色剂的牢度

化妆品着色剂序号 No.	作用条件								
	光	10%乙酸	10%盐酸	10%氢氧化钠	0.9%食盐	5%硫酸亚铁	5%明矾	氧化剂	还原剂
4	5	5	4	4d	6	P	P	3	1
5	6	5I	4I	5I	I	4Id	4I	3	1
10	2	3I	3I	5Sr	1	Id	4I	4	4
11	2	2Py	IPy	5	6	3d	2y	4	4
12	2	3I	3	5Sr	1	I	I	4	4
13	3	2P	4P	6	6	z	P	4	4
14	6	7I	I	6IU	1	1	I	5	U
15	5	5	4	5	6	P	P	3	I
16	5	6	3z	5	6	4	4	3	1
17	4	5I	4	4I	I	I	I	3	1

续表

化妆品着色剂序号 No.	作用条件								
	光	10%乙酸	10%盐酸	10%氢氧化钠	0.9%食盐	5%硫酸亚铁	5%明矾	氧化剂	还原剂
22	2	I	I	6S	I	I	I	3	3
23	3	3P	3P	6	6	Pz	P	3	3
24	3	5	5	4r	6	z	4	2	5
25	2	1	5I	Iw	I	I	1	2	5
26	4	5	5	5	6	zd	4	3	3
27	5	5	5	2m	6	JP	JP	3	3
28	2	4AI	4I	4I	Sr	I	I	3	3
33	5	5	5	5	5	4	4	3	2
34	4	5I	5I	6I	I	I	I	3	2
35	2	I	I	5	6	4d	4d	3	3
37	3	5	5	4	6	4	4	2	1
38	4	5I	5I	5I	6I	4I	4I	2	I
39	5	5	5	5	6	4z	4	3	2
40	3	5I	5	6sIy	6	P	P	3	1

注：1. 1—极差；2—差；3—一般；4—中等；5—好；6—很好；7—极好。

2. d—变暗或黑色；m—变鲜红色；r—变得更红；s—轻微；w—颜色变更弱；y—变更黄；z—雾或云。

3. A—可能渗色或玷污，极少溶解；I—不溶；J—趋向稠厚或凝胶；P—遇重金属盐或染色酸染料沉淀；S—溶解（溶解度1%）；U—在碱性中还原成无色化合物结构。

基本参考文献

1. 食品與開発，(6)，27～31 (1990).
2. Society of Dyes & Colorists，"Colour Index"，3rd ed.，2 revision，vol. 7，1982.
3. GB 2160—1996（《食品添加剂使用卫生标准》）。
4. GB 7916－87（《化妆品卫生标准》）。
5. Raylier，P.，"Colours，Food Additive User' s Handbook"，pp. 90～112.
6. 福原信和等编，陆无崇译，《实用化妆品手册》，170～226页，1988年。
7. 中华人民共和国卫生部药典委员会编，《中华人民共和国药典一九九五年版二部》，人民卫生出版社·化学工业出版社，北京，1995年。

shiyong xianwei

食用纤维 Dietary Fiber

于新华 中国食品发酵工业研究所

1. **概述** …… 951
1.1. 定义 …… 951
1.2. 历史沿革 …… 951
2. **分类** …… 952
3. **来源** …… 952
4. **化学组成** …… 952
4.1. 纤维素 …… 953
4.2. 半纤维素 …… 953
4.3. 果胶 …… 953
4.4. 植物胶 …… 953
4.5. 木质素 …… 953
5. **特性与功能** …… 953
6. **生产** …… 954
6.1. 甘蔗纤维 …… 954
6.2. 小麦纤维 …… 954
6.3. 豆类纤维 …… 955
7. **分析方法** …… 955
7.1. 基本分析原理 …… 955
7.2. 总食用纤维分析 …… 955
7.3. 不溶性食用纤维分析 …… 956
7.4. 可溶性食用纤维分析 …… 956
参考文献 …… 957

1. 概 述

1.1. 定 义

食用纤维至今尚无确切的定义，生理学上通常指食物中不为胃与小肠消化吸收的非淀粉多糖与木质素的一类高分子碳水化合物[1~3]。这类高分子碳水化合物组成了植物的细胞壁，它们在人体中能影响淀粉和其他营养素的代谢和消化。

非淀粉多糖是食用纤维的主要组成部分，占食用纤维的60%以上[4]。在人类的饮食中已发现的碳水化合物就糖类而言有单糖、双糖、低聚糖和复聚糖四大类，组成这四大糖类分子的单糖数量即聚合度不一样，它们在人体中消化、吸收和发酵的位置也不一样，聚合度大于10的非淀粉多糖只在盲肠、结肠和排泄物处消化、吸收和发酵。

木质素是由松柏醇、芥子醇、肉桂醇等衍生而来的，是包含有苯基丙烷的复杂的非多糖聚合物，不溶于水，不为人体所消化。

食用纤维具有与已知的六大营养素——蛋白质、脂肪、糖、维生素、矿物质和水完全不同的生理功用，被营养学家称为“第七营养素”而日益受到重视，不仅对以肉食为主、现代文明病不断增多的欧美发达国家，而且对以植物性食物为主但愈趋精细的发展中国家也具有重要意义[5~7]。

1.2. 历史沿革

史前人主要靠狩猎的动物性食物为主，但其食物也含有大量的纤维。随着农业社会的建立，出现了谷物粗加工，粗加工的谷物中食用纤维含量都很高。随着加工工具的发展，食物逐渐趋向精制。19世纪50年代更精细、有效的加工手段的出现，使获得低纤维食物的目标得以实现。

20世纪60年代初，Trowell等人报道了非洲国家人民由于经常食用高纤维食物，很少发现欧美发达国家所患的“文明病”。Trowell博士第一次列出了西方“文明病”的特征并论证了食用富含纤维食物的重要性，这才引起人们对食用纤维的注意。此前，纤维一直被认为是无用的。60年代后期，还有一些专家宣称纤维是有害的，因其阻止消化并刺激肠道，过量时还会引起大肠阻塞和大便不畅。

70年代后期，曾在非洲行医30年、1974年又作为医药特使访问非洲的英国医生丹尼斯·伯基特（Denis Burkitt）注意到非洲人特别是乌干达人从吃的许多高纤

维食物如白薯、山药、香蕉中每天摄取50～250g纤维，在他治疗的非洲病人中绝少患心脏病、结肠癌、痔疮、憩室、结石等疾病，而美国人患同类病的比例要高得多[7,8]。美国加利福尼亚州奥克兰的医学治疗研究者也发现了类似的现象。经多年潜心研究，伯基特宣布了“纤维素有助于防止某些疾病”的结论，引起了国际医药界广泛的兴趣，各国科学家都竞相研究，大多数研究都集中在两种最致命的疾病即心脏病和结肠癌上。由此便开始了对人类饮食中食用纤维定量的建议和规定。

世界卫生组织（WHO）规定，每人日摄入食用纤维量为16～24g。美国癌症协会（The National Cancer Institute）建议，每人每天摄入食用纤维20～30g，最多35g。一般认为，正常体重者每人每天必须保证摄入8～25g食用纤维。美国人类健康服务处宣布，如果人们按建议摄取食用纤维并少食用脂肪，直肠癌患者将可减少30%，每年可拯救2万人的生命。国际癌症研究所的人员甚至更乐观，他们估计若每人每天摄入20～30g食用纤维，患直肠癌的病人可减少50%[7]。

2. 分 类

食用纤维既非通常所理解的粗纤维（crude fibre），也不是像淀粉一样是单一物质，而是一大族许多不同碳水化合物的总称。一般可分成可溶性食用纤维和不溶性食用纤维两大类，主要包括纤维素、果胶、半纤维素、植物胶和木质素5种成分。其中，纤维素、部分半纤维素和木质素为不溶性食用纤维，果胶、部分半纤维素和植物胶为可溶性食用纤维[9]。按来源不同，又可分成谷物纤维、豆类纤维、果蔬纤维、微生物纤维、其他天然纤维和合成或半合成纤维等。

3. 来 源

食用纤维主要来源于植物性食物，不同的食用纤维包含在不同的食物中。表1列出了主要食物的纤维含量[10,11]。

表1 主要食物的纤维含量，%

品 名	含 量	品 名	含 量
小麦	2.8～12.1	黑麦	7.5～16.1
大米	0.7～19.2	豆类	3.8～6.8
玉米	3.9～9.3	叶菜	1.2～4.8
高粱	2.5～9.0	水果	1.4～4.2
大麦	8.2～18.8		

各种食用纤维的主要食物源如下。

（1）纤维素 苹果、米糠、麦麸、甘蔗、胡萝卜、花生、梨。

（2）果胶 苹果、香蕉、甜菜、胡萝卜、桔子、马铃薯。

（3）半纤维素 苹果、香蕉、甜菜、米糠、麦麸、青豆、萝卜、甜玉米。

（4）木质素 米糠、麦麸、元白菜、桃、花生、梨、豌豆、草莓、番茄。

（5）植物胶 菜豆、燕麦麸、燕麦面。

以上这些人类经常食用的食物中所含有的食用纤维量都不尽相同。

4. 化学组成

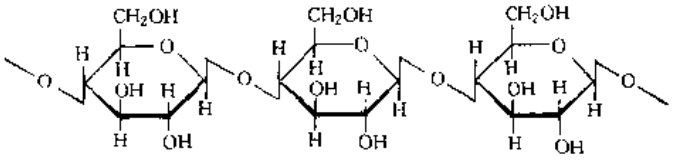
不同来源的食用纤维基本成分相似，但其化学结构随组成植物细胞壁的成分如纤维素、半纤维素、果胶、植物胶和木质素的不同而不同[12]。各种食用纤维的化学成分如表2所示。

表2 食用纤维的化学成分

纤维组分	化学组分	
	主 链	侧 链
多糖		
纤维素（β-1,4键）	葡萄糖	无
半纤维素	木糖	阿拉伯糖
	甘露糖	半乳糖
	半乳糖	葡萄糖醛酸
果胶类物质	半乳糖醛酸	半乳糖，葡萄糖
		鼠李糖
		阿拉伯糖
		木糖
		岩藻糖
β-葡聚糖（β-1,3和β-1,4键）	葡萄糖	无
粘胶类	半乳糖，甘露糖	半乳糖
	葡萄糖，甘露糖	
	阿拉伯糖，木糖	
	半乳糖醛酸，鼠李糖	
植物胶	半乳糖	木糖
	葡萄糖醛酸，甘露糖	岩藻糖
	半乳糖醛酸，鼠李糖	半乳糖
藻类多糖	甘露糖	半乳糖
	木糖	
	古洛糖醛酸，甘露糖醛酸	
	葡萄糖	
非多糖		
木质素	芥子醇	
	松柏醇	
	对羟基肉桂醇	
	对羟基香豆醇	

4.1. 纤维素

纤维素（1）是由β-吡喃葡萄糖基通过β-1，4键连接起来的聚合物，其聚合度约为数千。纤维素呈长链无分支结构，两个键之间的距离为1.03nm。

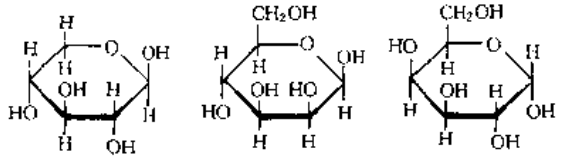


（1）

由于葡聚糖链内与链间有强烈的氢键作用力，纤维素分子在植物细胞壁中呈结晶状的微纤维束单元（microfibril）结构单元，但结晶结构并不连续，不同结晶间的微纤维无规律排列形成非结晶结构，非结晶结构内氢键结合力较弱，易被溶剂破坏。

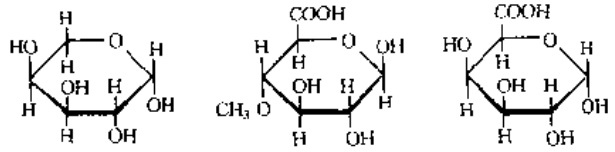
4.2. 半纤维素

食用纤维中的半纤维素主要由木糖（2）、甘露糖（3）和半乳糖（4）组成，由β-吡喃木糖通过β-1，4键连接起来，主链分别通过C_2、C_3、C_6分支点连有取代基的阿拉伯糖（5）、葡萄糖醛酸（6）和半乳糖醛酸（7）。



（2）D-木糖　（3）D-甘露糖　（4）D-半乳糖

半纤维素主链的化学结构

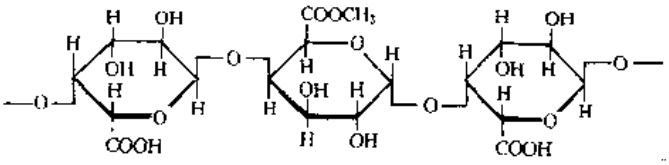


（5）L-阿拉伯糖　（6）4-甲氧基-D-葡萄糖醛酸　（7）D半乳糖醛酸

半纤维素侧链的化学结构

4.3. 果胶

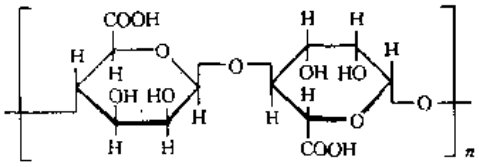
果胶（8）主要以α-1，4键连接的半乳糖醛酸为主链，连接有1，2-鼠李糖残基，通过鼠李糖残基的C-4位置取代有半乳糖、阿拉伯糖、木糖等。果胶和果胶类物质均能溶于水，并能形成凝胶，对维持食用纤维的结构有重要作用。



（8）

4.4. 植物胶

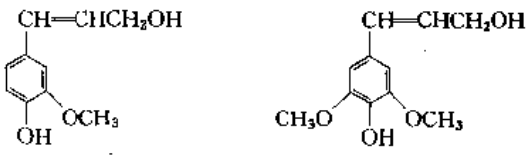
植物胶（9）主要是以β-1，4键连接的半乳糖醛酸为主链，连接有L-鼠李糖残基和以葡萄糖醛酸为主链、连接有D-甘露糖的化合物，其中包括海藻抽提物、种子胶和纤维素衍生物。典型的海藻抽提物褐藻酸是由β-D-半乳糖醛酸连接的一种六环线性聚合物。



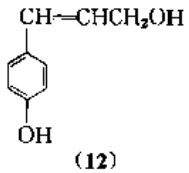
（9）

4.5. 木质素

木质素是高度复杂的非多糖聚合物，聚合物中包含有从酚类衍生来的苯基丙烷单元，这些酚类单体包括松柏醇（10）、芥子醇（11）、对羟基肉桂醇（12）等。木质素不溶于水，不为人体所消化，有关它的详细内容见木质素。



（10）　（11）



（12）

5. 特性与功能

（1）持水性与抑制结石、预防肥胖　食用纤维的化学结构中有很多亲水基团，特别是果胶、植物胶和部分半纤维素具有很强的持水能力，其持水能力随着纤维来源不同，变化范围大致在自身重量的1.5～25倍。许多研究表明，食用纤维的持水能力增加了肠内废弃物的体积，软

化了排泄物，使其易于通过肠道，缩短了有害物在肠内的停留时间，使其不易为肠壁吸收，减少了毒素对肠壁的损伤，具有防止结肠癌的作用。同时，排便体积与速度增加，减轻了直肠和泌尿系统的压力，从而抑制了诸如膀胱结石和肾结石这类泌尿系统疾病[13,14]。

食用纤维在体内吸水膨胀，形成凝胶基质，提高了肠胃内容物的粘度，这一方面易使人产生饱腹感，另一方面由于内容物粘度的提高影响食物其他成分的消化吸收，对预防肥胖症大有益处。

(2) 螯合有机物，降低胆固醇，延缓糖类吸收，防治糖尿病 食用纤维中包含有羧基和羟基类基团，可与有机离子进行可逆交换，改变离子的瞬间浓度，从而对消化道的pH值、渗透压产生影响，出现一个缓冲能力更好的环境，更有利于消化吸收。食用纤维表面的活性基团可以螯合致癌物胆汁酸，迫使肝脏尽量使用胆固醇制造更多的胆汁酸，起到降低胆固醇和减少损伤结肠引起癌变的危险性，同时还能吸附肠道内的有毒物质，并促使其排出体外。食用纤维还能延缓糖类物质的吸收，抑制血糖上升，使胰岛素分泌下降，对糖尿病特别是对胰岛素依赖型(Ⅰ型)糖尿病的治疗有一定的作用。

(3) 改变肠道中的微生物组成，防止癌症 肠道内食用纤维含量多时会诱导出大量好气菌群代替原有的厌气菌群，厌气菌产生较多的致癌毒素，而好气菌很少产生致癌物，即使产生也能随食用纤维排出体外，这是食用纤维防癌的原因之一。另一方面，当小肠细菌使可溶性纤维发酵时，发酵产生的物质会降低大肠中的pH值，抑制有害菌的繁殖。其次，食用纤维诱导出的大量菌群细胞壁也能使大便的体积增加，加速排泄。

(4) 阻止脂肪吸收，防止冠心病 食用纤维在肠道中吸水膨胀，一方面形成凝胶基质，阻止脂肪的扩散和吸收，另一方面吸水膨胀的食用纤维使肠道中的食物变得柔软，缩短了在肠道中的转移时间，减少了脂肪被吸收的机会[15]。同时，食用纤维通过螯合胆汁酸使肝脏中能引起心脏病的“坏”胆固醇——低密度脂蛋白(low-density lipoprotein)含量降低，并同时使有益于心脏的高密度脂蛋白(high-density lipoprotein)含量增加，从而起到预防和治疗动脉粥样硬化和冠心病的效果。

除了上面所述的功能和特性外，食用纤维用作食品配料时，能使食品增加持水能力，保持柔软，增加风味，延长保质期，改善风味和组织状况，降低油脂用量等。

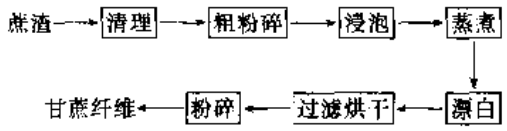
据1994年3月美国《读者文摘》报道，日常饮食已被认为是癌症的主要起因。美国癌症研究所估计，各类癌症中约有1/3与饮食有关。人们的日常饮食中都或多或少包含有纤维素，但食用纤维的种类较多，其功能各不相同，为了得益于食用纤维，人类需要食用各种植物性食品。美国营养研究委员会建议一个人所摄取的植物性食品应占总量的3/4。既不要偏食，也不要过量，总之要适量地进食多种食物，以发挥各种食用纤维的功能。

6. 生 产

食用纤维通常以农产品加工的副产品为原料。依据原料及对纤维产品要求的不同，其生产方法存在较大的差异。必须的几道加工工序包括原料处理、浸泡冲洗、漂白脱色、脱水干燥、粉碎过筛等过程，下面是几种典型的食用纤维的简单生产过程。

6.1. 甘蔗纤维

用蔗渣生产甘蔗纤维的工艺流程如下：



(1) 清理 取材于制糖厂的蔗渣用筛分法或其他方法去除夹杂的泥砂、石块等杂质。

(2) 粗粉碎 清理后的渣中加入5～10倍的50℃左右的温水，打入胶体磨，用20μm的间隙粗磨。

(3) 浸泡 粗粉碎后的渣液静置5h左右，加碱使浓度至1%左右。

(4) 蒸煮 浸泡好的渣液煮20min左右。

(5) 漂白 加H_2O_2至100mg/kg浓度，保持60min左右。

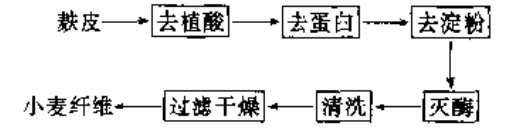
(6) 过滤烘干 将漂白后的渣液离心过滤，滤饼烘干至水分含量6%～8%。

(7) 粉碎 将烘干的滤饼粉碎至100目、120目、140目，得各种细度的食用甘蔗纤维。

这样制得的甘蔗纤维其总膳食纤维的含量为90%左右，其中纤维素、半纤维素、木质素的含量分别为43%、27%、20%左右。这种纤维吸水能力为自身重量的5倍，生理功能良好。

6.2. 小麦纤维

用麸皮生产小麦纤维的工艺流程如下：



(1) 分解植酸 加8倍左右的50～60℃的热水与麸皮混合，用H_2SO_4调pH值至5.0，搅拌，保持6h，以利用存在于麸皮中的天然植酸酶分解其中的植酸，以免影响人体对矿物元素的吸收。

(2) 分解蛋白 在上述溶液中用NaOH调pH值至

6.0，在溶液温度55℃条件下加入适量的中性或碱性蛋白酶，保持3h左右。

(3) 分解淀粉 将上述溶液升温至70～75℃，加入适量的α-淀粉酶，保持0.5～3h。

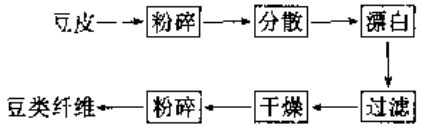
(4) 灭酶杀菌 将上述溶液升温至95～100℃，保持0.5h。

(5) 过滤干燥 进行离心或普通过滤，滤饼用水清洗后干燥至含水量7%左右。

制得的产品食用纤维总量为80%左右，其中果胶类物质4%，纤维素18%，半纤维素35%，木质素13%。其持水能力为自身重量的6～7倍。

6.3. 豆类纤维

以豆皮为原料生产豆类纤维的简单工艺流程如下：



(1) 粉碎 将豆皮粉碎至通过20～60目筛。

(2) 分散 在豆皮中加入1倍左右的水，进行搅拌，保持6～8min，过滤，滤饼分散于10倍重量的水中，调pH值至6.5。

(3) 漂白 在上述溶液中加100mg/kg过氧化氢，漂白25min。

(4) 过滤、干燥、粉碎 漂白好的溶液经离心或普通过滤，滤饼干燥至水分8%左右，粉碎至80目。

通过上述方法生产所得的食用纤维成品可广泛应用于面包、糕点、糖果、小食品、饮料和一些有特殊功用的营养食品与纤维食品中。目前中国生产此类产品尚不多见，国外特别是西方发达国家此类产品已开始系列化。据报道，1987年美国生产谷类纤维的企业已有55家，生产豆类纤维的有14家，生产植物胶的有20家[16]。

7. 分析方法

食用纤维的分析方法很多，总的可分为洗涤剂法(也称重量法)和酶法两大类[10,17～19]。前者操作简便，但只能测定不溶性纤维的含量；后者分析过程复杂，但能同时分析可溶性纤维与不溶性纤维的含量。也有两者结合进行分析的，这取决于被分析样品的种类。通常采用美国谷物化学家协会(AACC)认可的方法。

7.1. 基本分析原理

洗涤剂法是利用酸性或中性洗涤剂将样品中的蛋白质和淀粉消化掉后干燥称重的方法。当样品中淀粉含量高而无法直接通过洗涤法消化掉时，也可先通过高压湿热处理，加淀粉酶分解淀粉后，再用洗涤剂法进行分析。

酶法是利用淀粉酶和蛋白酶将样品中的淀粉和蛋白质先行分解后，再根据重量分析测那些未被水解的残留部分即食用纤维的方法。

7.2. 总食用纤维分析

(1) 主要仪器

① 50mL特氟隆试管。

② 加压蒸煮器。

③ 烘箱。

④ 干燥器。

⑤ 保温箱。

⑥ 250mL烧杯。

⑦ 多孔坩埚。

⑧ 500mL过滤瓶。

⑨ 马福炉。

⑩ 分析天平。

⑪ 真空干燥器。

(2) 主要试剂

① Sigma公司产A-9913淀粉葡萄糖苷酶。

② 4mol/L pH值4.8的醋酸缓冲液：120mL冰醋酸加164g无水醋酸钠，用水洗释至1L。

③ 己烷。

④ 95%乙醇。

⑤ 78%乙醇：207mL去离子水用95%乙醇定容至1L。

⑥ 丙酮。

⑦ 硅胶。

⑧ 混合液：0.15mL淀粉葡萄糖苷酶加1mL醋酸缓冲液和0.85mL水。

(3) 样品处理 如果样品脂肪含量大于5%，则用己烷萃取脂肪，并将脱脂样品在真空干燥器中干燥。

(4) 分析步骤

① 称取2份500mg样品(精确至0.1mg)分别放入两个50mL特氟隆试管中，各加25mL去离子水(包括两个空白试管)，盖上盖子。

② 将试管置于加压蒸煮器中，在121℃下加热1h；或在烘箱中，在121℃下加热1.4h。

③ 将试管冷却至65～70℃。

④ 加入2mL混合液，激烈振摇后置于55℃保温箱内2h。

⑤ 将试管内溶液转移至250mL烧杯中，加110mL 95%乙醇，于室温下保持60min，以形成沉淀。

⑥ 将醇不溶物倾入多孔坩埚抽气过滤，滤渣分别用20mL 78%乙醇和10mL 95%乙醇各洗涤2次，再用10mL丙酮洗涤1次。

⑦ 将带有滤渣的多孔坩埚在105℃干燥过夜，取出，在干燥器中冷却2h后称重(精确至0.1mg)，得滤渣

重 R。

⑧ 在525℃马福炉中煅烧过滤残渣5h，冷却称重，得灰分重 A。

⑨ 用凯氏定氮法测定滤渣中的蛋白质含量 P，换算系数取值6.25。

(5) 结果计算

$$\text{食用纤维},\% = \frac{\frac{1}{2}(R_1+R_2) - P - A - B}{\frac{1}{2}(m_1+m_2)} \times 100$$

式中 m_1 —— 1号样品重；

m_2 —— 2号样品重；

R_1 —— 1号样品残渣重；

R_2 —— 2号样品残渣重；

A —— 1号残渣灰分重；

P —— 2号残渣蛋白质重；

B —— 空白重。

$$B = \frac{1}{2}(R'_1+R'_2) - P' - A'$$

式中 R'_1 —— 1号空白残渣重；

R'_2 —— 2号空白残渣重；

P' —— 1号残渣蛋白质重；

A' —— 2号残渣灰分重。

7.3. 不溶性食用纤维分析

(1) 主要仪器

① 可调温度的平板电炉。

② 600mL高腰无翻边烧杯。

③ 多孔坩埚。

④ 烘箱。

⑤ 保温箱。

⑥ 干燥器。

⑦ 玻璃棉。

⑧ 能装过滤漏斗或坩埚的烧瓶。

⑨ 冷冻干燥机。

⑩ 离心机。

⑪ 粉碎机。

(2) 主要试剂

① 十二烷基磺酸钠。

② 乙二胺四乙酸二钠（EDTA二钠）。

③ 十氢硼酸钠。

④ 无水磷酸氢二钠。

⑤ 2-乙氧基乙醇。

⑥ 磷酸。

⑦ 十氢化萘。

⑧ 无水亚硫酸钠；

⑨ 沸点在35～65℃的乙醚。

⑩ 无水磷酸二氢钠。

⑪ 丙酮。

⑫ Sigma产6880 α-淀粉酶。

⑬ 甲苯。

(3) 样品处理 磨碎前如有必要要先行干燥或冷冻粉碎，粉碎至能通过20～30目筛。如样品中脂肪含量超过10%，则每克样品用25mL乙醚萃取3次。

(4) 试剂配制

① 中性洗涤剂 在150mL水中加入EDTA二钠18.61g和十氢硼酸钠6.81g，加热至溶解；在700mL热水中溶解30g十二烷基磺酸钠，并加入10mL 2-乙氧基乙醇；在150mL热水中溶解4.56g无水磷酸氢二钠。将上述3种溶液合并，用磷酸调pH值至6.9～7.1，备用。贮藏时如出现沉淀，则加热至60℃使沉淀溶解。

② 0.1mol/L pH值7.0的磷酸盐缓冲液 将61mL 0.1mol/L磷酸氢二钠水溶液与39mL 0.1mol/L磷酸二氢钠水溶液混合均匀。

③ α-淀粉酶溶液 将5g α-淀粉酶分散于100mL磷酸盐缓冲液中，保持15min，在1500r/min转速下离心10min，离心液通过多孔坩埚过滤，滤液备用。

(5) 分析步骤

① 称取相当于1.0g的原样于烧杯中，加入100mL中性洗涤剂液、2mL十氢化萘、0.5g无水亚硫酸钠。

② 在5～10min内加热至沸，并从沸腾开始计保持60min。

③ 在粗多孔玻璃过滤器中加1～3g玻璃棉填料使成杯状，在110℃烘4h，置于干燥器中冷却至室温，称重得 W_2。

④ 倒入中性洗涤纤维液于玻璃棉中心，并抽滤，用300mL的100℃热水洗涤。

⑤ 加入10mL α-淀粉酶液和15mL 95～100℃热水，浸泡15min，然后吸滤去掉滤液，并用热水冲洗2～3次。

⑥ 再次加10mL α-淀粉酶液和15mL 95～100℃热水，在水浴上保持1h。

⑦ 通过多孔玻璃吸滤器吸滤，并用至少500mL热水冲洗滤渣，最后用70～80mL丙酮冲洗2次。

⑧ 在110℃干燥过夜，取出，置于干燥器中冷却至室温，称重得 W_1。

(6) 结果计算

$$\text{不溶性食用纤维},\% = \frac{W_1 - W_2}{\text{样品重}} \times 100$$

式中 W_1 ——过滤器+残渣重；

W_2 ——过滤器重。

7.4. 可溶性食用纤维分析

(1) 主要仪器

① 50mL特氟隆试管。

② 加压蒸煮器。

③ 中孔坩埚。

④ 烘箱。

⑤ 干燥器。

⑥ 马福炉。

⑦ 分析天平。

(2) 主要试剂

① Sigma 公司产 α-淀粉酶 A0164。

② 醋酸盐缓冲液 (2mol/L，pH 值 4.5)：将 40mL 2.0mol/L 醋酸钠水溶液与 60mL 2.0mol/L 醋酸水溶液混合均匀即成。

③ 糖化酶。

④ Novo 公司产 No. 2367503 蛋白酶。

(3) 分析步骤

① 称取 0.5g (精确至 0.1mg) 样品两份，分别放入 50mL 特氟隆试管 (做一空白)，加 20mL 水和 2mL 醋酸盐缓冲液，混匀后在 121℃下加热处理 60min。

② 加入 100mL α-淀粉酶，加盖，置于 100℃水浴上，保持 30min。

③ 将试管中的溶液经多孔坩埚过滤，用烧瓶收集滤液。

④ 用 10mL 热水冲洗试管后倒入坩埚，弃滤渣，用 5mL 热水冲洗坩埚，洗液均收集于烧瓶中。

⑤ 在滤液中先加 4mL 2.0mol/L 醋酸钠溶液，搅匀后，再加入 50mL 糖化酶，加盖，置于 60℃水浴上，保持 30min，再加 20mL 蛋白酶混匀，继续于 60℃水浴上保持 30min。

⑥ 往烧瓶中加 4 倍体积预热至 60℃的 95%乙醇，混匀后于室温沉淀 60min。

⑦ 用中孔坩埚过滤上述溶液，各用 60mL 78%乙醇洗 3 次、20mL 95%乙醇洗 2 次、20mL 丙酮洗 2 次。

⑧ 置坩埚于 105℃烘箱中过夜，取出，于干燥器内冷却至室温，称重得 W_1。

⑨ 将另一坩埚和空白置于 525℃马福炉中灰化 4h，冷却，称重得 W_2、B。

(4) 结果计算

$$\text{可溶性食用纤维},\% = \frac{W_1 - W_2 - B}{\text{样品重}} \times 100$$

式中　W_1 ——坩埚和残渣重；

W_2 ——坩埚和灰分重；

B ——空白重。

参考文献

[1] Cummings, J. H., Englyst, H. N., *Trends in Food Science & Technology*, **4**, 112～117 (1991).

[2] 郑建仙，功能性食品，10～72 (1995)。

[3] Frolich, W., Hestangen, B., *Cereal Chemistry*, **60** (1), 82～83 (1983).

[4] Theander, O., Aman, P. et al., *New Developments in Dietary Fibre*, 273～281 (1990).

[5] 张宗耀，中国食品，(1)，20～21 (1988)。

[6] 陈曾三，杭州食品科技，(3)，7～10 (1990)。

[7] Cilroy, D. K., *The Fibre Revolution*, 4～5 (1991).

[8] 钱星博，食品与生活，(5)，14～15 (1994)。

[9] Duxbury, D. D., *Food Processing*, **5**, 136～139 (1991).

[10] Olson, A., *Food Technology*, **2**, 71～80 (1987).

[11] Osman, H., *Food Chemistry*, **37**, 21～26 (1990).

[12] Schneeman, B. O., *Food Technology*, **10**, 133～139 (1989).

[13] Morse, E. E., *Cereal Food World*, **23** (11), 645～648 (1978).

[14] Nyman, M., Siljeström, M., *Cereal Chemistry*, **16** (1), 15～17 (1984).

[15] Doug Babcock, *Cereal Foods World*, **32** (8), 538～539 (1987).

[16] Short, J. R., *Cereal Foods World*, **32** (8), 555～559 (1987).

[17] Etal, P., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **71** (5), 1017～1023 (1988).

[18] Li & Andrews, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **71** (5), 1063～1074 (1988).

[19] Schaller, D. R., *Cereal Foods World*, **26** (6), 295～297 (1981).

shiyu yizhiji

食欲抑制剂 Anorexiants

叶惠珍 上海医药工业研究院

1. **概述** …… 959
1.1. 定义及临床用途 …… 959
1.2. 作用机理 …… 959
1.3. 临床评价 …… 960
2. **主要的食欲抑制剂** …… 960
2.1. 苯乙胺衍生物类 …… 960
2.1.1. β-苯基异丙胺类 …… 963
2.1.1.1. 苯丙胺 …… 963
2.1.1.2. 右苯丙胺 …… 963
2.1.1.3. 去氧麻黄碱 …… 964
2.1.1.4. 苄非他明 …… 964
2.1.1.5. 芬氟拉明 …… 965
2.1.1.6. 右芬氟拉明 …… 965
2.1.1.7. 其他食欲抑制剂 …… 966
2.1.2. β-苯基叔丁胺类 …… 966
2.1.3. β-苯基-β-氧代异丙胺类 …… 969
2.1.4. 2-苯基-3-甲基吗啉类 …… 971
2.1.4.1. 芬美曲秦 …… 971
2.1.4.2. 苯甲曲秦 …… 971
2.2. 其他化合物类 …… 973
3. **展望及研究动向** …… 975
参考文献 …… 976

1. 概 述

1.1. 定义及临床用途

食欲抑制剂是抑制饮食欲望或抑制饥饿感的药物。由于它的主要治疗用途是控制体重，故也称为抗肥胖药。然而，抗肥胖药的含义较食欲抑制剂广泛，不仅包括抑制食欲的药物，而且还包括影响代谢和生物合成调节的药物[1]。

通过使用药物(食欲抑制剂)而不是通过节制饮食来控制体重或肥胖，至今还存在着争论[2]。因为使用药物有危害健康的可能，而且大多数可用药物的疗效有限以及有中枢兴奋作用的问题[2,3]。因此，食欲抑制剂药物只能作为对中度到重度肥胖和必须用药物抑制者的短期治疗[3]。此外，苯丙胺类一些药物主要作为中枢兴奋药使用，如右苯丙胺 (dexamfetamine) 对因小脑功能不良所致的发作性睡病和儿童运动机能亢进综合征是一个主要的治疗药物[4]。

1.2. 作用机理[5~7]

食欲抑制剂的作用机理主要为中枢性作用。动物试验证明在下丘脑内有饱觉中枢与食欲中枢。将小鼠饱觉中枢破坏会导致显著多食，造成肥胖；如破坏食欲中枢则小鼠进食量减少而变瘦。研究表明食欲中枢在任何时候都有活性，但饱觉中枢冲动可抑制它，在食物消化后饱觉中枢兴奋而食欲中枢被抑制。

食欲控制与多种神经递质有关。这些神经递质大致可分为神经多肽类和单胺类，后者研究得较多。脑内一些单胺类物质如多巴胺 (dopamine) [51-61-6]、去甲肾上腺素 (norepinephrine) [51-41-2] 和 5-羟色胺 (serotonin) [50-67-9] 对调节摄食有一定的作用。很多食欲抑制剂的药理作用与单胺类物质有关。食欲抑制剂可以使下丘脑和间脑区释放上述单胺类物质，单胺类物质可兴奋饱觉中枢，使食欲降低。一般认为饱觉中枢主要受去甲肾上腺素控制，食欲中枢主要受 5-羟色胺控制，多巴胺的抑制食欲作用尚未肯定。苯丙胺 (amfetamine) 和马吲哚 (mazindol) 的抑制食欲作用主要由于它们与中枢肾上腺素能受体有高度的亲和力，从中枢肾上腺素神经元中释放去甲肾上腺素。芬氟拉明 (fenfluramine) 抑制食欲的作用机理是促使中枢神经元释放 5-羟色胺/或在突触后受体上模拟它的作用。芬氟拉明不仅不能激活儿茶酚胺类物质，而且脑内 5-羟色胺可抑制多巴胺的活性，所以它无中枢兴奋的副作用。

此外，芬氟拉明与马吲哚均可增加葡萄糖的利用；芬

氟拉明的代谢物去甲氟苯胺(norfenfluramine)能降低人体脂肪组织内甘油三酯的合成；芬氟拉明可以增加人粪便内脂肪和胆酸的排泄，提示此药可抑制肠道内脂肪的吸收。

1.3. 临床评价

在20世纪30年代将苯丙胺用于治疗发作性睡病的过程中，发现它有食欲抑制作用。以后，以药理活性较强的苯丙胺右旋体作为标准，合成了一系列具有苯丙胺结构的食欲抑制剂，称作苯丙胺类食欲抑制剂。这类食欲抑制剂的中枢作用具有拟肾上腺素的性质，故大多有不同程度的失眠、不安、头晕、震颤、头痛、心悸、口干、散瞳、脉搏加快和血压升高等副作用，因此临床应用常配伍一些安定剂，如安定(diazepam)、苯巴比妥(phenobarbital)等。本类药物可缓解疲劳、产生欣快感，易成瘾和产生精神依赖性[3]。因此，现在苯丙胺类食欲抑制剂中仅有少数药物如芬氟拉明(fenfluramine)作为食欲抑制剂使用。

除了苯丙胺类食欲抑制剂外，其他合成的食欲抑制剂结构中不含苯丙胺，但药理作用与苯丙胺相似。如安非拉酮(amfepramone)中枢兴奋作用很弱，口服吸收良好，但长期应用也会产生依赖心理；马吲哚中枢兴奋作用较安非拉酮强，原来认为该药无成瘾性，现在发现它也有耐受性和依赖心理。

食欲抑制剂应用须考虑患者的年龄、肥胖程度、疾病过程及其他危险因素和精神病学上的问题。很多食欲抑制剂在停药后如不控制饮食则体重仍可回升。因此，马吲哚和安非拉酮宜采用间歇给药。使用食欲抑制剂应严格选择用药对象，并在用药过程中严密观察，调整治疗方案，尽量避免产生耐受性、依赖性和成瘾。驾驶员和高空作业者使用有中枢兴奋作用的食欲抑制剂会带来危险。苯丙胺类药物过量可引起急性中毒。为了避免此严重后果，医生应按照国家的药品管理规定使用这些药物。如在美国，按照美国麻醉剂及危险药品管理局(Bureau of Narcotics and Dangerous Drugs，简称BNDD或DEA)规定，食欲抑制剂分为Ⅰ～Ⅳ级[6]。属Ⅰ级的食欲抑制剂须严格控制使用，如右苯丙胺一般用法为饭前1/2h服2.5～10mg，疗程不超过12周[4]，否则会产生耐受性。属Ⅱ级和Ⅳ级食欲抑制剂所受限制较小，但仍有耐受性倾向。

在中国对食欲抑制剂的使用目前尚无明确的有关规定。但是食欲抑制剂具有不同程度的中枢神经系统作用，本文所述的一些食欲抑制剂被列入“精神药品”范围[9]，详见表1。根据中国卫生部药政管理局规定[10]：依据精神药品使人体产生的依赖性和危害人体健康的程度，分为第一类和第二类。苯丙胺、右苯丙胺和左苯丙胺在中国主要作为中枢兴奋剂使用。芬氟拉明盐酸盐未被列入“精神药品”范围。安非拉酮被列入“第二类精神药品”，故建议安非拉酮作为食欲抑制剂使用时应酌情参照“第二类精神药品”的规定应用。

表1 食欲抑制剂中被列入“精神药品”的品种

药名	“精神药品”分类
卡西酮 cathinone	第一类
苯丙胺（安非他明）amfetamine	第一类
右苯丙胺 dexamfetamine	第一类
左苯丙胺 levamfetamine	第一类
去氧麻黄碱（甲基苯丙胺）metamfetamine	第一类
芬美曲秦（苯甲吗啉）phenmetrazine	第一类
安非拉酮（安非普拉蒙）amfepramone①	第二类
苄非他明 benzfetamine	第二类
芬普雷司 fenproporex	第二类
马吲哚 mazindol	第二类
美芬雷司 mefenorex	第二类
苯甲曲秦（二苯甲吗啉）phendimetrazine	第二类
芬特明（苯丁胺）phentermine	第二类
丙己君 propylhexedrine	第二类

① 为中国目前生产的品种。

目前中国生产和临床使用的食欲抑制剂有芬氟拉明盐酸盐和安非拉酮盐酸盐两种。正在研制苯甲曲秦酒石酸盐(phendimetrazine tartrate)和马吲哚。

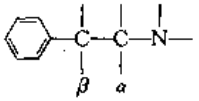
国际市场上可以购得的主要食欲抑制剂列于表2。

2. 主要的食欲抑制剂

根据化学结构分类，食欲抑制剂分为苯乙胺衍生物类和其他化合物(非苯乙胺)类。临床使用的食欲抑制剂大多数为苯乙胺衍生物。

2.1. 苯乙胺衍生物类

本类食欲抑制剂具有的基本结构(1)：



(1)

第一个作为食欲抑制剂的苯乙胺衍生物是消旋体苯丙胺。后来，经研究证实其右旋异构体——右苯丙胺副作用较小，而被较广泛地使用。

改变苯乙胺结构，在α位引入一个甲基得到β-苯基异丙胺类(参见2.1.1.)；引入二个甲基得到β-苯基叔丁胺类(参见2.1.2.)；在β位引入羟基或酮基得β-苯基-β-氧代异丙胺类(参见2.1.3.)；通过二个碳链环合氧原子和氮原子形成2-苯基-3-甲基吗啉类(参见2.1.4.)。这些衍生物中含有手性碳原子的右旋体是有较强活性的食欲抑制剂[2]。现按化学结构类别简述各类食欲抑制剂。

表 2　市售的主要食欲抑制剂

药　名	CAS登录号	商　品　名	生产厂商	上市年份	SNDD[6]级　别	成人剂量 mg/d	常用剂型及规格 mg	药典收载情况	参考文献
苯丙胺磷酸盐 (amfetamine phosphate)	[139-10-6] [300-62-9](碱基)	Raphetamine	Strasenburgh	1950	Ⅱ	15～30		巴西、土耳其、匈牙利国家药典收载	[3,11]
苯丙胺硫酸盐 (amfetamine sulfate)	[60-13-9]	Biphetamine[1] 非那明	Pennwalt 上海第二制药厂	1955 1981	Ⅱ	10～30	胶囊,12.5	美、英、法、德、奥地利、捷克、埃及、意大利、荷兰、挪威、瑞士、墨西哥等国家药典收载	[3,12,13]
右苯丙胺硫酸盐 (dexamfetamine sulfate)	[51-63-8] [51-64-9](碱基)	Dexedrine, Spansule	Smith Kline Beecham	1944	Ⅱ	10～30	片,5;胶囊,12.5;缓释片或胶囊,5、10、15	美、英、法、瑞士、墨西哥国家药典收载	[4,12,14]
右苯丙胺硫酸盐复合制剂		Dexamyl[2] Eskatrol[3] Obetrol[4]	SK&F SK&F Rexar	1951 1959	Ⅱ	10～15 15 10～20	胶囊,15;片,10、20		[12,15]
右苯丙胺鞣酸盐 (tanphetamin)	[1407-85-8]	Synatan	Neisler	1955	Ⅱ				[16]
左苯丙胺琥珀酸盐 (levamfetamine succinate)	[5634-40-2]	Cydril	Tutag	1961	Ⅱ				[17,18]
去氧麻黄碱盐酸盐 (metamfetamine hydrochloride)	[51-57-0] [537-46-2](碱基)	Desoxyn	Abbott	1944	Ⅱ	7.5～15	胶囊,10	美、日本、德、巴西、土耳其、奥地利、印度、瑞士国家药典收载	[12,19]
苄非他明盐酸盐 (benzfetamine hydrochloride)	[5411-22-3] [156-08-1](碱基)	Didrex	Upjohn	1960	Ⅲ	25～150	胶囊,50		[3,12]
芬美曲秦盐酸盐 (phenmetrazine hydrochloride)	[1707-14-8] [134-49-6](碱基)	Preludin	Boehringer	1956	Ⅱ	50～75	胶囊,25	美、捷克国家药典收载	[12,20]
苯甲曲秦酒石酸盐 (phendimetrazine tartrate)	[50-58-8] [634-03-7](碱基)	Plegine Bontril	Ayerst Carnick	1961	Ⅲ	35～210	片,35;缓释胶囊,105	美国药典收载	[12,20,21]

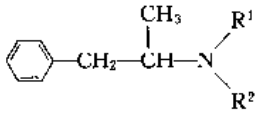
续表

药　名	CAS登录号	商　品　名	生产厂商	上市年份	BNDD[6]级　别	成人剂量 mg/d	常用剂型及规格 mg	药典收载情况	参考文献
对氯苯丁胺盐酸盐 (chlorphentermine hydrochloride)	[151-06-4] [461-78-9]（碱基）	Pre-Sate[5]	Warner-Lambert	1965	Ⅱ	80	胶囊，65	法国药典收载	[4,8,12]
邻氯苯丁胺盐酸盐 (clortermine hydrochloride)	[10389-72-7] [10389-73-8]（碱基）	Voranil[5]	U.S. Vitamin	1973	Ⅱ	50	胶囊，50		[4,8,12]
芬特明盐酸盐 (phentermine hydrochloride)	[1197-21-3] [122-09-8]（碱基）	Ionamin[6] Fastin	Pennwalt Beecham	1959 1961	Ⅳ	20～40	胶囊，30,15片，37.5；胶囊30，37.5	美国药典收载	[12,20,22]
安非拉酮盐酸盐 (amfepramone hydrochloride)	[134-80-5] [90-84-6]（碱基）	Tenuate 丽姿片	Merrell 山东省潍坊制药二厂	1959 1992	Ⅳ	75	胶囊，25；速释片，25；控释片，75；片，25	美、英国药典收载	[12,23,24]
芬氟拉明盐酸盐 (fenfluramine hydrochloride)	[404-82-0] [458-24-2]（碱基）	Pondimin 芬氟拉明片	Robins 上海医药工业研究院实验药厂	1973 1985	Ⅳ	60	片，20	英、印度国家药典收载	[12,25,26]
右芬氟拉明盐酸盐 (dexfenfluramine hydrochloride)	[3239-45-0] [3239-44-9]（碱基）	Adifax	Servier Laboratories Ltd.	1989	Ⅳ	30	胶囊，15		[27,28]
马吲哚 (mazindol)	[22232-71-9]	Sanorex	Sandoz	1973	Ⅳ	2～3	片，1	美国药典收载	[12,29,30]
美芬雷司盐酸盐 (mefenorex hydrochloride)	[5586-87-8] [17243-57-1]（碱基）	Pondinil[7]	Roche	1970		40～80			[31,32]
芬普雷司盐酸盐 (fenproporex hydrochloride)	[18305-29-8] [15686-61-0]（碱基）	Fenproporex[7]	Chephasaar	1975		20～25		巴西国家药典收载	[30,33]

① Biphetamine 为消旋型苯丙胺硫酸盐与右旋型苯丙胺硫酸盐的 1∶1 混合物；② Dexamyl 为右苯丙胺硫酸盐与异戊巴比妥(amobarbital)的复合制剂；③ Eskatrol 为右苯丙胺硫酸盐与丙氯拉嗪(prochlorperazine)的复合制剂；④ Obetrol 为右苯丙胺硫酸盐、右苯丙胺糖二酸盐(dextroamfetamine saccharate)、消旋型苯丙胺的硫酸盐及其天冬氨酸盐的复合制剂；⑤ Pre-Sate、Voranil 已不再上市销售，参见[8]；⑥ Ionamin 为树脂胶囊，Fastin 为普通胶囊；⑦ Pondinil，Fenproporex 的 BNDD 级别和剂型及其规格不详；⑧ 美国麻醉剂及危险药品管理局规定的级别。

2.1.1.　β-苯基异丙胺类

这类食欲抑制剂具有β-苯基异丙胺结构骨架（2）。



（2）

临床较常用的食欲抑制剂为苯丙胺、右苯丙胺、芬氟拉明、右芬氟拉明、去氧麻黄碱和苄非他明。其中丙已君（propylhexedrine）主要吸入使用作为鼻减充血剂[34]。除这些药物外，其余药物不常用。现将本类主要食欲抑制剂的制法及作用简介如下。

2.1.1.1.　苯丙胺　苯丙胺（amfetamine）[300-62-9]（3），$C_9H_{13}N$，分子量135.20。*dl*-α-甲基苯乙胺（*dl*-α-methylbenzeneethanamine）。又名amphetamine。商品名Actedron，Allodene。

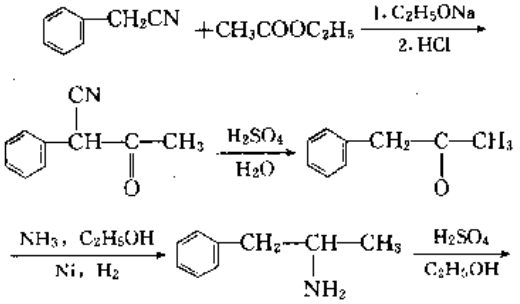
苯丙胺硫酸盐（amfetamine sulfate）[60-13-9]（3a），$(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4$，分子量368.49。*dl*-α-甲基苯乙胺硫酸盐[*dl*-α-methylbenzeneethanamine sulfate（2∶1）]。又名非那明。商品名Biphetamine，Centramina，Dexedrine等。

苯丙胺为具氨臭味的无色液体，在室温缓慢挥发。密度（25℃）0.913g/cm³。沸点（760mmHg，1mmHg＝133.322Pa，下同）200～203℃，沸点（13mmHg）82～85℃。略溶于水，溶于乙醇和乙醚，易溶于酸。水溶液对石蕊呈碱性。

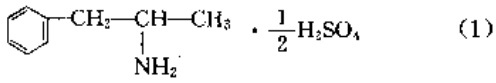
苯丙胺硫酸盐为苯丙胺最常用的一种盐，系白色无臭的结晶状粉末，略有苦味。熔点300℃以上（分解）。本品1g约溶于水9mL或乙醇500mL，不溶于乙醚[35]。本品水溶液pH为5～6，与碱及钙盐有配伍禁忌[3]。

苯丙胺可由苯丙酮用氨和氢进行还原性胺化而得[36]。

中国采用价廉的苯乙腈和醋酸乙酯为原料，在乙醇钠存在下进行脱羧反应制得苯丙酮，反应温度低、时间短，并且由苯丙酮制备苯丙胺（3）采用氨氢化反应，总收率可达44%以上。产品纯度也高[37]。苯丙胺（3）再与硫酸成盐即得苯丙胺硫酸盐（3a）。反应如（1）式所示。



（3）



（1）

（3a）

苯丙胺为具间接作用的拟交感神经剂，用于抗晕、抑制食欲。与右苯丙胺相比，苯丙胺兴奋中枢神经作用较弱，但兴奋末梢神经作用较强[3]。由于苯丙胺的中枢神经兴奋性，须严格控制使用，否则易产生耐受性、成瘾性和精神依赖性。

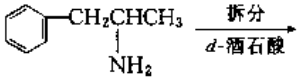
苯丙胺有挥发性，曾以吸入法使用治疗单纯性肥胖症。后来使用苯丙胺硫酸盐可以口服治疗。常用日剂量10～30mg。成人及12岁以上儿童一日3次，每次于饭前0.5～1h口服本品片剂5～10mg；或者于早餐前一日1次服用本品缓释片10～15mg[38]。高血压、冠心病、神经衰弱症患者、老年及小儿忌用。此外，近年来本品用于治疗儿童脑功能障碍，有效率可达70%左右[37]。中国有片剂，5、10mg。国外有缓释片或胶囊，5、10、15mg。

2.1.1.2.　右苯丙胺　右苯丙胺（dexamfetamine）[51-64-9]（4），$C_9H_{13}N$，分子量135.20。*d*-α-甲基苯乙胺（*d*-α-methylbenzeneethanamine）。

右苯丙胺硫酸盐（dexamfetamine sulfate）[51-63-8]（4a），$(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4$，分子量368.49。*d*-α-甲基苯乙胺硫酸盐[*d*-α-methylbenzeneethanamine sulfate（2∶1）]。又名dextroamphetamine sulfate。商品名Dexedrine，Spansule等。

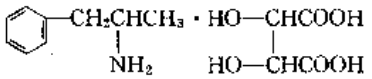
本品是苯丙胺的右旋异构体，临床常用其硫酸盐。右苯丙胺硫酸盐为白色结晶性粉末，无臭，味咸，微苦。易溶于水，难溶于乙醇，不溶于乙醚。5%水溶液pH 5～6。熔点295～300℃。比旋光度（$[\alpha]_D^{20}$，水，$c=1$）+19.5～+22.0°[39]。

由*dl*-苯丙胺（3）与*d*-酒石酸经拆分制得右苯丙胺[40]，如式（2）所示，用10%硫酸处理得其硫酸盐。

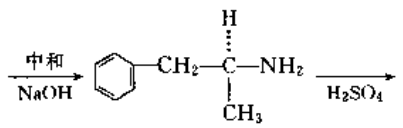


苯丙胺

（3）

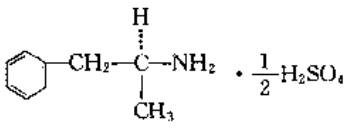


右苯丙胺酒石酸氢盐



右苯丙胺

（4）

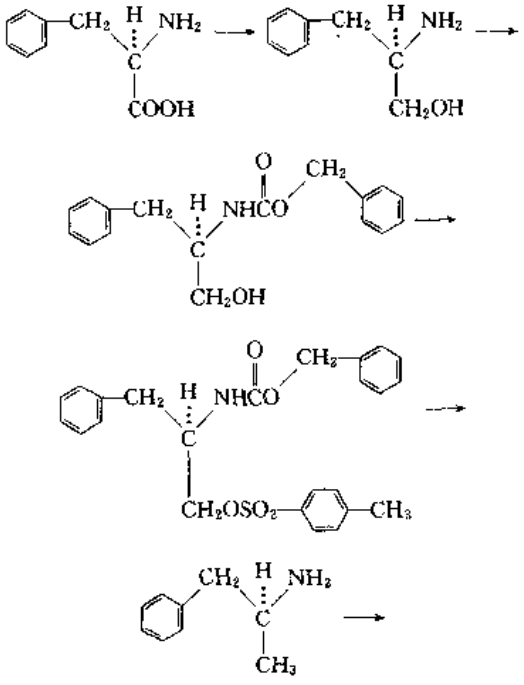


(2)

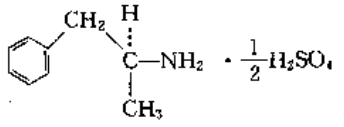
右苯丙胺硫酸盐

(4a)

另外，通过 *d*-苯丙氨酸 (*d*-phenylalanine) 制备可以避免拆分一步，即得右苯丙胺[41,42]，如式 (3) 所示。



(4)



(3)

(4a)

右苯丙胺为食欲抑制剂。其中枢兴奋作用比苯丙胺强，为其 2 倍[41]，对心血管的影响则较小，食欲抑制作用约为苯丙胺的 2 倍，为左苯丙胺的 3～4 倍。作用机制主要是刺激下丘脑饱觉中枢，从而抑制食欲，引起食欲减退。临床用于治疗中度到重度肥胖症，同时应结合饮食限制和体力活动。也用于治疗发作性睡病和辅助治疗儿童多动症、慢性酒精中毒及疲劳等。

不良反应有失眠、不安、神经过敏、头晕、震颤、血压升高、头痛、心悸、口干、恶心、散瞳等。过敏者慎用；高血压、心血管疾病、甲状腺机能亢进患者忌用。由于本品能产生欣快感，故易成瘾和产生精神依赖性，不宜长期大量应用。不可同时应用单胺氧化酶抑制剂。

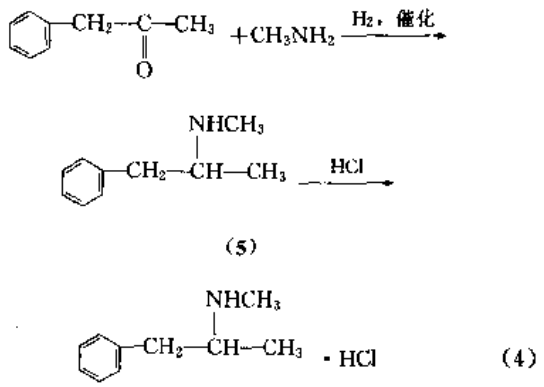
口服，一次 2.5～10mg，每日 2～3 次（饭前 0.5h 服用），最后一次服药应在就寝前数小时，以免失眠。8～12 周为一疗程。极量，一次 20mg，每日 2 次。或者早餐前一日 1 次口服本品缓释制剂 10mg 或 15mg。

本品制剂为片剂，5、10mg；缓释片，5mg；缓释胶囊，5、10、15mg；酏剂，5mg/5mL。

2.1.1.3. 去氧麻黄碱 去氧麻黄碱 (metamfetamine) [51-57-0] (**5**)，$C_{10}H_{15}N$，分子量 149.24。*d*-*N*,*α*-二甲基苯乙胺 (*d*-*N*,*α*-dimethylbenzeneethanamine)。又名甲基苯丙胺，metamphetamine。商品名 Norodin。

去氧麻黄碱盐酸盐 (metamfetamine hydrochloride) [537-46-2] (**5a**)，$C_{10}H_{15}N \cdot HCl$，分子量 185.70。*N*,*α*-二甲基苯乙胺盐酸盐 (*N*,*α*-dimethylbenzeneethanamine hydrochloride)。商品名 Desoxyn，Methedrine。其为白色结晶或结晶样粉末，无臭，略有苦味。熔点 171～175℃。$[\alpha]_D^{25}$ +14～+20°，$[\alpha]_D^{20}$ +16.0～+19.2°（*c*=5g/100mL 水）。去氧麻黄碱盐酸盐 1g 可溶于水 2mL、乙醇 3mL 或氯仿 5mL，极难溶于乙醚。1%水溶液对石蕊显中性或微酸性[43,44]。

苯丙酮与甲胺进行氢化反应得去氧麻黄碱，再转化为盐酸盐，如式 (4) 所示[45]：



(5)

(4)

(5a)

去氧麻黄碱盐酸盐的作用和用途与右苯丙胺硫酸盐相似[19]。应用本品的中枢兴奋作用抑制食欲，短期使用治疗肥胖症。常用剂量每次 2.5～5mg，一日 2～3 次，饭前 0.5～1h 口服；或者上午口服一日 1 次的本品缓释剂 10～15mg。本品过量时易产生耐受性及精神依赖性。

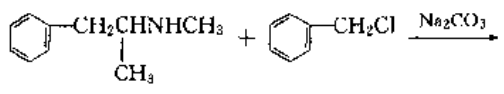
此外，本品可用于治疗 6 岁及其以上儿童的多动症，常用口服，日剂量 20～25mg。注射给药时本品可作为升压药[19]。

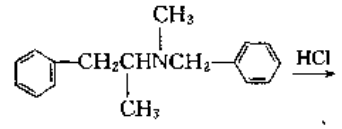
去氧麻黄碱制剂为片剂，5、10mg；缓释片，5、10、15mg。

2.1.1.4. 苄非他明 苄非他明 (benzfetamine) [156-08-1] (**6**)，$C_{17}H_{21}N$，分子量 239.35。*d*-*N*,*α*-二甲基-*N*-（苯甲基）-苯乙胺 (*d*-*N*,*α*-dimethyl-*N*-(phenylmethyl)-benzeneethanamine)。苄非他明系液体，沸点 (0.02mmHg) 127℃。几乎不溶于水。溶于甲醇、乙醇、乙醚、氯仿、丙酮、苯[46]。

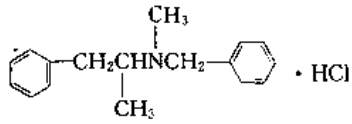
苄非他明盐酸盐（benzfetamine hydrochloride）[5411-22-3]（**6a**），$C_{17}H_{21}N \cdot HCl$，分子量 275.8。*d*-*N*，*α*-二甲基-*N*-（苯甲基）-苯乙胺（*d*-*N*，*α*-dimethyl-*N*-(phenylmethyl)-benzeneethanamine hydrochloride）。商品名 Didrex，Inapetyl。它是白色结晶状粉末；多晶型物，一种晶型熔点约 130℃，另一种晶型熔点为 150℃及 100℃以上（分解）。本品 1g 溶于约 1.5mL 的水、乙醇或氯仿，略溶于乙醚[47]。自醋酸乙酯重结晶的本品熔点 129～130℃[46,48]。

在碱存在下，甲基苯丙胺与苄基氯反应制得苄非他明，苄非他明再用 HCl 转化为盐酸盐，如式（5）所示[49,50]。





（6）



（6a）　　（5）

苄非他明盐酸盐具有与右苯丙胺相似作用，是具间接作用的拟肾上腺素能药及中枢神经系统兴奋药。右旋型苄非他明作为食欲抑制剂，但具有欣快作用，故它的使用受到限制，限制性较右苯丙胺略小。治疗中度到重度肥胖，12 岁以上儿童及成人始剂量 25mg，一日 1 次，并视需要可增加至 1 次 50mg，一日 3 次[3,47]。

本品制剂为片剂，25、50mg。

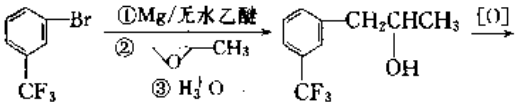
2.1.1.5.　芬氟拉明　芬氟拉明（fenfluramine）[458-24-2]（**7**），$C_{12}H_{16}F_3N$，分子量 231.27。*dl*-*N*-乙基-*α*-甲基-3-（三氟甲基）苯乙胺［*dl*-*N*-ethyl-*α*-methyl-3-(trifluoromethyl) benzeneethanamine］。又名 S 768。消旋型芬氟拉明为液体，沸点（12mmHg）108～112℃[51,52]。

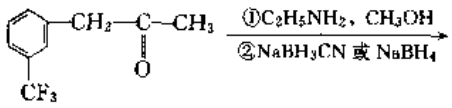
芬氟拉明盐酸盐（fenfluramine hydrochloride）[404-82-0]（**7a**），$C_{12}H_{16}F_3N \cdot HCl$，分子量 267.72。*dl*-*N*-乙基-*α*-甲基-3-（三氟甲基）苯乙胺盐酸盐［*dl*-*N*-ethyl-*α*-methyl-3-(trifluoromethyl) benzeneethanamine hydrochloride］。又名氟苯丙胺。商品名 Pondimin，Acino 等。白色无定形粉末，具特殊臭味。熔点 165～170℃。自“乙醇＋乙醚”重结晶本品熔点 166℃。略溶于水[51,52]。

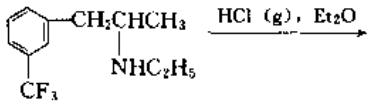
芬氟拉明的合成方法已有许多报道[53～61]，文献报道的方法一般是用间溴三氟甲苯经格氏反应与环氧丙烷加成制成 1-（3′-三氟甲苯基）-2-丙醇，羟基被卤代后与乙胺反应转化为芬氟拉明。

但是经核磁共振谱分析，发现文献报道的产物，实际上是芬氟拉明的异构体，因此对其合成方法作了修改，如式（6）所示。为了得到纯的芬氟拉明，必须在氧化生成酮后，利用亚硫酸氢钠法将所需的甲基酮提纯，然后再进行还原胺化[52]。

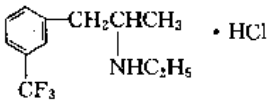
此外，在合成芬氟拉明的工艺中，最后一步还原胺化反应以廉价的硼氢化钠（$NaBH_4$）代替氰代硼氢化钠（$NaBH_3CN$），采用均匀设计方法安排试验，并通过微机运算求得定量方程，以此选择最后还原胺化反应的最佳工艺条件，可使产率提高 15%[63]。







（7）



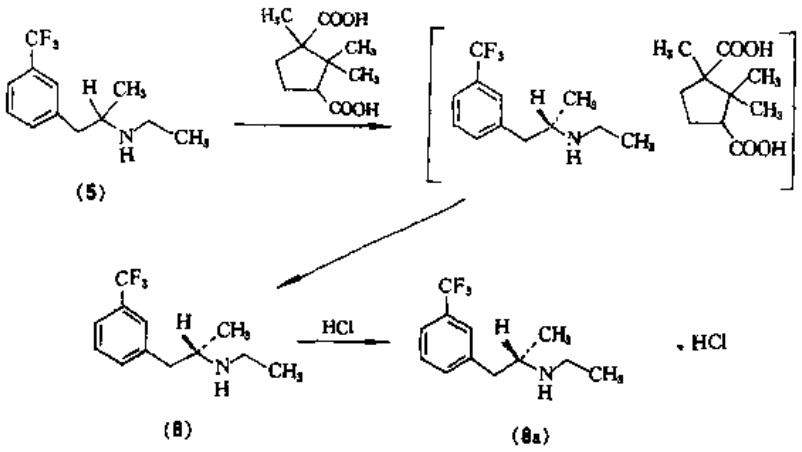
（7a）　　（6）

芬氟拉明化学结构与苯丙胺相似，但它的中枢兴奋作用比苯丙胺明显小，在治疗剂量时一般抑制中枢神经系统仅在较高剂量时才可能发生兴奋中枢神经系统作用[26]，是国内使用较广的食欲抑制剂。本品口服，常用量每日 60～80mg，连续服用 8～12 周为一个疗程。经临床应用表明本品治疗肥胖有较好疗效，包括单纯性中度到重度肥胖或伴有高血压、糖尿病、冠心病患者的肥胖及服用抗精神病药物所致的肥胖[64～68]。

本品制剂为片剂，20mg。

2.1.1.6.　右芬氟拉明　右芬氟拉明（dexfenfluramine）[3239-44-9]（**8**），$C_{12}H_{16}F_3N$，分子量 231.27。*d*-*N*-乙基-*α*-甲基-3-（三氟甲基）苯乙胺［*d*-*N*-ethyl-*α*-methyl-3-(trifluoromethyl) benzeneethanamine］。又名 dextrofenfluramine。商品名 Adifax。本品 $[\alpha]_D^{25}$ 为＋9.5°（*c*＝8，乙醇）[51,52]。

右芬氟拉明盐酸盐（dexfenfluramine hydrochloride）[3239-45-0]（**8a**），$C_{12}H_{16}F_3N \cdot HCl$，分子量 267.72。*d*-*N*-乙基-*α*-甲基-3-（三氟甲基）苯乙胺盐酸盐［*d*-*N*-ethyl-*α*-methyl-3-(trifluoromethyl) benzeneethanamine hydrochloride］。又名 S-5614。商品名 Isomeride。右芬氟拉



(5)

(8)

(8a)

(7)

明盐酸盐为白色结晶性粉末，自乙酸乙酯结晶熔点为160～161℃[51,52]。另有报道熔点为168～172℃[69]。$[\alpha]_{565}^{22}$为+21.2°[69]。

dl-芬氟拉明与*d*-樟脑酸反应形成右芬氟拉明樟脑酸盐，它经重结晶纯化后，加入氢氧化钠二氯甲烷溶液，除去樟脑酸后，形成右芬氟拉明(**8**)。最后与盐酸甲基环己烷反应，形成右芬氟拉明盐酸盐（**8a**），如式（7）所示[69]。

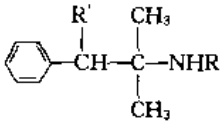
右芬氟拉明是芬氟拉明的右旋异构体，在神经化学及药理性质方面，它和芬氟拉明、左芬氟拉明不同。右芬氟拉明是专一性的5-HT_3（5-serotonin$_3$，5-羟色胺$_3$）激动剂，无任何多巴胺样作用，直接刺激食欲中枢，引起食欲减退。本品没有拟肾上腺素能作用。因此中枢兴奋方面的不良反应发生率较消旋型芬氟拉明小，抑制食欲的临床效果较好，耐受性良好，副作用一般为轻度和暂时性，未见依赖性发生[28]。不良反应主要为口干、恶心、便秘或腹泻、眩晕、尿频、头痛。本品抑制食欲作用强，适用于治疗中度到重度肥胖患者，并建议可以长期使用[70]。儿童和老年人不宜使用。餐前口服，一日2次，每次15mg。一日30mg是有效和可耐受的。一个疗程为12周，在最后1～2周内逐渐减量停药。

本品在法国、丹麦、比利时、英国、美国等10个国家上市销售。其制剂为胶囊，15mg。

2.1.1.7. 其他食欲抑制剂 *β*-苯基异丙胺类食欲抑制剂，除上述外还有消旋型丙己君盐酸盐（propylhexedrine hydrochloride）[6192-95-6]、右旋型氯苄雷司盐酸盐（clobenzorex hydrochloride）[5843-53-8]、消旋型芬普雷司盐酸盐（fenproporex hydrochloride）[18305-29-8]、消旋型美芬雷司盐酸盐（mefenorex hydrochloride）[5586-87-8]、消旋型苯氟雷司盐酸盐（benfluorex hydrochloride）[23642-66-2]、氟西雷司（flucetorex）[40256-99-3]、安菲氯醛（amfecloral）[5581-35-1]。详见表3。

2.1.2. *β*-苯基叔丁胺类

本类食欲抑制剂具有*β*-苯基叔丁胺或其结构骨架：



(16)

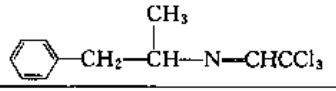
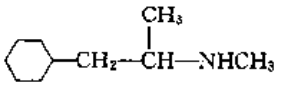
属本类的食欲抑制剂及其理化性质详见表4。

与*β*-苯基异丙胺类食欲抑制剂相比，本类无明显优点[87]，而且有些引起肺性高血压作用，如对氯苯丁胺（chlorphentermine）、邻氯苯丁胺（clortermine）[4]，因此，它们在临床上的应用逐渐减少，已不再上市销售；美芬丁胺（mephentermine）主要用于收缩血管和升压，已较少作为食欲抑制剂使用；三甲基苯乙胺（phenpentermine）和氯福雷司（cloforex）有抑制食欲作用，但在临床应用甚少；仅有芬特明（phentermine）仍在临床作为食欲抑制剂使用。

芬特明（phentermine）[122-09-8]（**17**），$C_{10}H_{15}N$，分子量149.23。*α*,*α*-二甲基苯乙胺（*α*,*α*-dimethylbenzeneethanamine）。又名苯丁胺。芬特明为无色油状液体，具有氨臭味。沸点（759mmHg）205℃，沸点（21mmHg）100℃[81]。微溶于水，溶于乙醇、氯仿或乙醚。

芬特明盐酸盐（phentermine hydrochloride）[1197-21-3]（**17a**），$C_{10}H_{15}N \cdot HCl$，分子量185.7。*α*,*α*-二甲基苯乙胺盐酸盐（*α*,*α*-dimethylbenzeneethanamine hydrochloride）。商品名Fastin，Ionamin，Adipex-P等。芬特明盐酸盐系白色无臭、吸湿性结晶状粉末，熔点198℃。易溶于水，溶于稀醇，略溶于氯仿，不溶于乙醇。2%水溶液pH 5～6[20,81]。

表3 β-苯基异丙胺类食欲抑制剂

药名	CAS登录号	结构式编号	结构式			分子式	分子量	外观	沸点,℃	熔点,℃	参考文献
			X	R^1	R^2						
氯苄雷司(右旋型) clobenzorex clobenzorex hydrochloride	[13364-32-4] [5843-53-8]	(9)	H	H	$CH_2C_6H_4Cl$	$C_{16}H_{16}ClN$ $C_{16}H_{18}ClN \cdot HCl$	259.78 296.2	液体 结晶	132～134(0.1)	182～183	[4,71]
芬普雷司(消旋型) fenproporex fenproporex hydrochloride	[15686-61-0] [18305-29-8]	(10)	H	H	CH_2CH_2CN	$C_{12}H_{16}N_2$ $C_{12}H_{16}N_2 \cdot HCl$	188.27 224.73	液体 粉状结晶	126～127(12)	146	[30,33,72]
美芬雷司(消旋型) mefenorex hydrochloride	[5586-87-8]	(11)	H	H	$CH_2CH_2CH_2Cl$	$C_{12}H_{18}ClN \cdot HCl$	248.19	固体		128～130	[31,32,73]
苯氟雷司(消旋型) benfluorex benfluorex hydrochloride	[23602-78-0] [23642-66-2]	(12)	CF_3	H	$CH_2CH_2COOC_6H_5$	$C_{19}H_{20}F_3NO_2$ $C_{19}H_{20}F_3NO_2 \cdot HCl$	351.38 387.84	无色油状液体 结晶		161～162	[74～76]
氟西雷司 flucetorex	[40256-99-3]	(13)	CF_3	H	$COCH_2OC_6H_4NHCOCH_3$	$C_{20}H_{21}F_3N_2O_3$	394.39	结晶		118	[77,78]
安非氯醛 amfecloral	[5581-35-1]	(14)				$C_{11}H_{12}Cl_3N$	264.58	液体	95(0.5)		[79]
丙己君(消旋型) propylhexedrine propylhexedrine hydrochloride	[101-40-6] [6192-95-6]	(15)				$C_{10}H_{21}N$ $C_{10}H_{21}N \cdot HCl$	155.28 191.74	液体 结晶	205(760) 92～93(20)	127～128(分解)	[34,80]

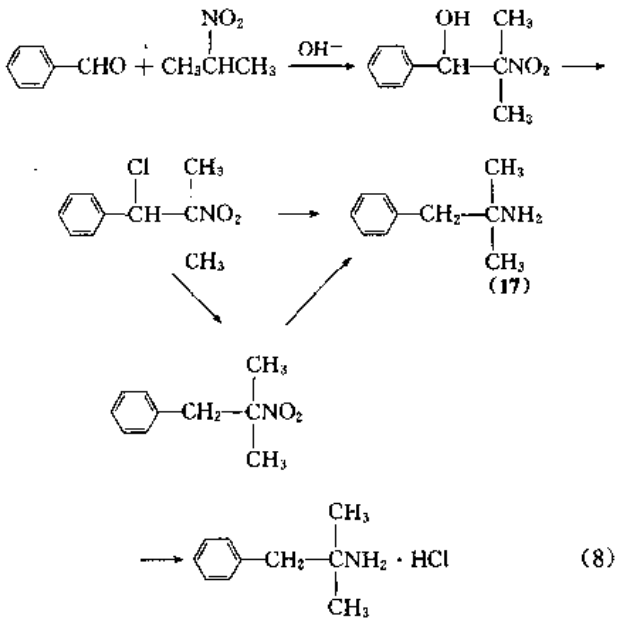
注：沸点数据后括号内的数字表示指定压力，单位为 mmHg。

表 4 β-苯基叔丁胺类食欲抑制剂

药名	CAS 登录号	结构式编号	结构式 R^2—苯环—$CH(R^1)$—$C(CH_3)(R^3)$—CH_3—NHR				分子式	分子量	外观	沸点，℃	熔点，℃	参考文献
			R^1	R^2	R^3	R						
芬特明 phentermine phentermine hydrochloride	[122-09-8] [1197-21-3]	(17) (17a)	H	H	H	H	$C_{10}H_{15}N$ $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$	149.23 185.70	油状液体 结晶	205(759)；100(21)	198	[81]
三甲基苯乙胺 phenpentermine phenpentermine hydrogen *d*-tartrate(1∶1)	[434-43-5] [22876-60-4]	(18)	CH_3	H	H	H	$C_{11}H_{17}N$ $C_{11}H_{17}N \cdot C_4H_6O_6$	163.25 313.34	液体 结晶	109～111(20)	160～162	[82]
对氯苯丁胺 chlorphentermine chlorphentermine hydrochloride	[461-78-9] [151-06-4]	(19)	H	Cl	H	H	$C_{10}H_{14}ClN$ $C_{10}H_{14}ClN \cdot HCl$	183.69 220.1	液体 结晶	2100～102(2)	234	[83]
邻氯苯丁胺 clortermine clortermine hydrochloride	[10389-73-8] [10389-72-7]	(20)	H	H	Cl	H	$C_{10}H_{14}ClN$ $C_{10}H_{14}ClN \cdot HCl$	183.68 220.1	液体 结晶	116～118(16)	245～246	[84]
氯福雷司 cloforex	[14261-75-7]	(21)	H	Cl	H	$COOC_2H_5$	$C_{13}H_{18}ClNO_2$	255.75	结晶	88～90(0.005)	52.5～53	[85]
美芬丁胺 mephentermine mephentermine sulfate dihydrate	[100-92-5] [6190-60-9]	(22)	H	H	H	CH_3	$C_{11}H_{17}N$ $(C_{11}H_{17}N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	163.25 460.63	液体 结晶	94～97(9)		[86]

注：沸点数据后括号内的数字表示指定压力，单位为 mmHg。

由 2-硝基丙烷和苯甲醛缩合得 α-(1-甲基-1-硝基乙基)苯甲醇。以 α-(1-甲基-1-硝基乙基)苯甲醇为原料，钯为氢化催化剂，按式 (8) 可大规模制得本品 (**17**)[88]，再转化为盐酸盐 (**17a**)。



(8)

(**17**)

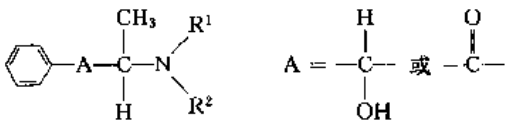
(**17a**)

芬特明的作用与用途和右苯丙胺相似，适用于短期治疗中度到重度肥胖。一日 3 次，每次餐前口服本品普通制剂 8mg；或者早餐前口服本品缓释胶囊或树脂胶囊，一日 1 次 15～30mg。

本品制剂为片剂，8、15、30、37.5mg；胶囊，15、30、37.5mg；缓释胶囊，30mg；树脂胶囊，15、30mg。

2.1.3. β-苯基-β-氧代异丙胺类

本类食欲抑制剂具有以下基本结构 (**23**)：



(**23**)

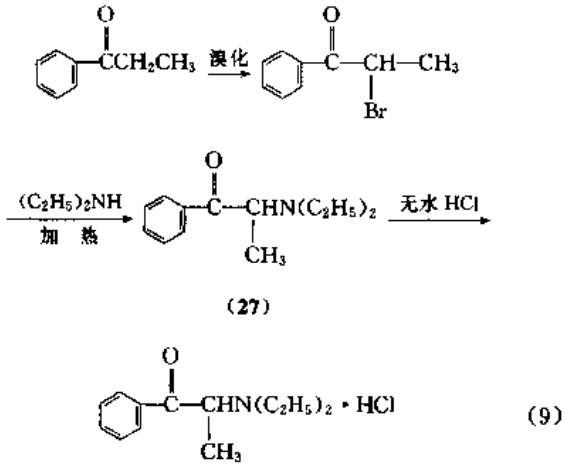
本类包括左麻黄碱 (*l*-ephedrine)、苯丙醇胺 (*dl*-phenyl-propanolamine)、右去甲伪麻黄碱 (*d*-norpseudoephedrine 或 cathine)、卡西酮 (cathinone) 和安非拉酮 (amfepramone)，它们的理化性质详见表 5。本类药物安全性好，有抑制食欲作用，但是左麻黄碱主要作为支气管扩张剂治疗哮喘以及治疗重症肌无力[97]；苯丙醇胺主要作为缓解鼻粘膜充血和治疗感冒的辅助药[98]；右去甲伪麻黄碱和卡西酮作为食欲抑制剂临床应用不多，仅在非洲和中东地区某些国家使用，应用其中枢兴奋作用和麻醉作用[3,96]；仅安非拉酮作为食欲抑制剂在中国和国际临床上较广泛使用。

安非拉酮(amfepramone)[90-84-6](**27**)，$C_{13}H_{19}NO$，分子量 205.30。2-(二乙氨基)-1-苯基-1-丙酮[2-(diethylamino)-1-phenyl-1-propanone]。又名安非普拉蒙，diethylpropion。

安非拉酮盐酸盐 (amfepramone hydrochloride)[134-80-5] (**27a**)，$C_{13}H_{19}NO \cdot HCl$，分子量 241.8。2-(二乙氨基)-1-苯基-1-丙酮盐酸盐 [2-(diethylamino)-1-phenyl-1-propanone hydrochloride]。又名盐酸安非拉酮、盐酸安非普拉蒙。商品名有丽姿片、Regenon Tenuate。

安非拉酮盐酸盐系白色或乳白色细小结晶或结晶状粉末，略有芳香臭味，在干燥的空气中稳定。熔点 168℃ (分解)。本品 1g 溶解于水 0.5mL、乙醇或氯仿 3mL，不溶于乙醚[94,95]。

由丙酰苯 (乙基苯甲酮) 经 α-溴化后与二乙胺反应制得本品[99,100]，如式 (9) 所示。



(**27**)

(**27a**)

本品为中枢性食欲抑制剂，作用与右苯丙胺相似，但本品中枢兴奋作用比苯丙胺小，在很高剂量时才出现，而且该剂量比出现心血管作用的剂量还低。因此，本品的中枢神经系统作用很弱，故对伴有心血管疾病的单纯性肥胖者使用是很安全的[101]。本品经胃肠道吸收，血浆半衰期 2～3h，主要代谢产物为马尿酸，自尿排泄。本品抑制食欲作用疗效较右苯丙胺强，适用于治疗单纯性肥胖症[24,38]。

本品在国内外均广泛使用。中国用本品治疗单纯性肥胖有效率为 98%，治疗 2 月，平均降低体重 (7.2±2.4) kg[102]。副反应轻微，主要为口干、恶心等，3～5d 可自行消失，一般无须停药或其他处理。本品没有因副反应而中止治疗的。

成人及 12 岁以上儿童一次口服本品普通制剂 25mg，一日 3 次，饭前 1h 服用。如疗效不明显，而耐受良好时，可增加剂量至 100mg/d，即傍晚加服一次 25mg。或者每天上午 1 次口服本品缓释制剂 75mg。每一疗程为

表 5 β-苯基-β-氧代异丙胺类食欲抑制剂

药名	CAS 登录号	结构式编号	结构式			分子式	分子量	外观	沸点，℃	熔点，℃	参考文献
			A	R^1	R^2						
左麻黄碱 *l*-ephedrine *l*-ephedrine hydrochloride	[299-42-3] [50-98-6]	**(24)**	HCOH	H	CH_3	$C_{10}H_{15}NO$ $C_{10}H_{15}NO \cdot HCl$	165.23 201.73	蜡状结晶 正菱形针状结晶		34(无水物) 40(含水物) 216～220	[89]
苯丙醇胺 *dl*-phenylpropanolamine *dl*-phenylpropanolamine hydrochloride	[14838-15-4] [154-41-6]	**(25)**	HCOH	H	H	$C_9H_{13}NO$ $C_9H_{13}NO \cdot HCl$	151.18 187.67	片状结晶 结晶		101～101.5 190～194	[90,91]
右去甲伪麻黄碱 *d*-norpseudoephedrine *d*-norpseudoephedrine hydrochloride	[37577-07-4] [53643-20-2]	**(26)**	HCOH	H	H	$C_9H_{13}NO$ $C_9H_{13}NO \cdot HCl$	151.18 187.67	片状结晶 结晶		77.5～78 180～181	[92,93]
安非拉酮 amfepramone amfepramone hydrochloride	[90 84 6] [134-80-5]	**(27)** **(27a)**	CO	C_2H_5	C_2H_5	$C_{13}H_{19}NO$ $C_{13}H_{19}NO \cdot HCl$	205.30 241.8	液体 结晶	110～112(14) 84～85(0.02)	168(分解)	[94,95]
卡西酮 *d*-cathinone *d*-cathinone hydrochloride	[71031-15-7] [72739-14-1]	**(28)**	CO	H	H	$C_9H_{11}NO$ $C_9H_{11}NO \cdot HCl$	149.19 185.65	不稳定性液体 结晶		188～190	[96]

注：沸点数据后括号内的数字表示指定压力，单位为 mmHg。

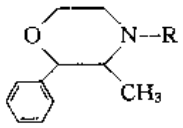
1.5～2.5 月，必要时可隔 3 月重复疗程。

甲状腺机能亢进者慎用。治疗期间应采取低热卡饮食。长期服用，特别是过量时也会产生依赖心理。

本品制剂为片剂或胶囊，25mg；速释片，25mg；控释片，75mg。

2.1.4.　2-苯基-3-甲基吗啉类

本类食欲抑制剂具有的基本结构（**29**）：



（**29**）

本类食欲抑制剂包括芬美曲秦 (phenmetrazine)、苯甲曲秦 (phendimetrazine) 和芬布酯 (fenbutrazate)，它们的理化性质见表 6，临床疗效和副作用与苯丙胺类相似。产生耐受性、依赖性的可能性较高。芬美曲秦在临床上需严格控制使用。苯甲曲秦作为食欲抑制剂仍在市场上销售及临床应用。芬布酯在临床应用也较少，其盐酸盐与芬美曲秦组成复方“Cafilon”及“Filon”曾作为食欲抑制剂使用[20]。

2.1.4.1.　芬美曲秦　芬美曲秦 (phenmetrazine) [134-49-6] (**30**)，$C_{11}H_{15}NO$，分子量 177.24。3-甲基-2-苯基吗啉 (3-methyl-2-phenylmorpholine)。又名苯甲吗啉。商品名 Preludin，Psychamine A 66。

芬美曲秦系液体，沸点 (12mmHg) 138～140℃，(1mmHg) 1104℃[103]。常用其盐酸盐。

芬美曲秦盐酸盐 (phenmetrazine hydrochloride) [1707-14-8] (**30a**)，$C_{11}H_{15}NO \cdot HCl$，分子量 213.71。3-甲基-2-苯基吗啉盐酸盐 (3-methyl-2-phenylmorpholine hydrochloride)。商品名 Marsin，Neo-Zine。

芬美曲秦盐酸盐系白色到乳白色结晶性粉末。由乙醇＋乙醚重结晶，熔点 182℃。1g 约溶于水 0.4mL、95% 乙醇或氯仿 2mL，微溶于乙醚[103]。

去甲麻黄碱用苯甲酰氧乙酰氯进行酰化得酰胺。用氢化铝锂还原酰胺成胺，同时除去保护基，然后用硫酸进行环化，制得芬美曲秦，再转化为盐酸盐[107]，如式 (10) 所示。

本品为食欲抑制剂，作用和用途与右苯丙胺相同。它具有兴奋中枢和微弱的心血管作用，对食欲的抑制与右苯丙胺同效。副作用为欣快、失眠、头痛、眩晕、恶心、尿频等。有些临床研究表明本品的中枢兴奋作用较苯丙胺强，耐受性和药物依赖性也可能发生。

本品适用于短期治疗中度到重度肥胖症。口服常用剂量 1 次 25mg，一日 2～3 次，餐前 1h 服用；或者一日 1 次缓释片 75mg，早餐前 1h 服用。12 岁以下儿童不宜使用[20]。

制剂为片剂，25mg；缓释片，75mg。

2.1.4.2.　苯甲曲秦　苯甲曲秦 (phendimetrazine) [634-03-7] (**31**)，$C_{12}H_{17}NO$，分子量 191.26。3,4-二甲基-2-苯基吗啉 (3,4-dimethyl-2-phenylmorpholine)。又名二苯甲吗啉。商品名 Antapentan，Sedafamen。

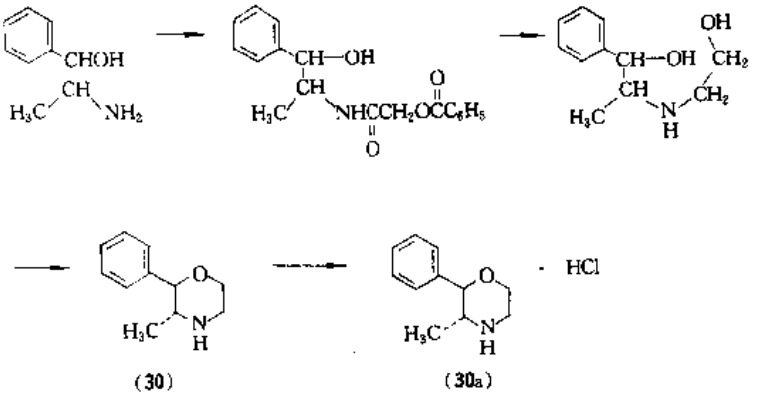
苯甲曲秦系液体，沸点 (8mmHg) 122～124℃，沸点 (12mmHg) 134～135℃[104]。

苯甲曲秦盐酸盐 (phendimetrazine hydrochloride) $C_{12}H_{17}NO \cdot HCl$，熔点 191℃ (Otto) 或 208℃ (Boehringer)。$[\alpha]_D^{20}$ +35.7° (H_2O)[104]。苯甲曲秦盐酸盐也可作为食欲抑制剂，但临床应用及市售的多为苯甲曲秦酒石酸盐。

苯甲曲秦酒石酸盐 (phendimetrazine tartrate) [50-58-8] (**31a**)，$C_{12}H_{17}NO \cdot C_4H_6O_5$，分子量 341.36。*d*-3,4-二甲基-2-苯基吗啉酒石酸氢盐(1∶1)[*d*-3,4-dimethyl-2-phenylmorpholine hydrogen tartrate (1∶1)]。商品名 Plegine，Bontril，Prelu-2 等。本品系白色结晶性粉末，无臭，略有苦味。熔点 182～188℃ (186℃分解)。溶于水或乙醇[104,105]。

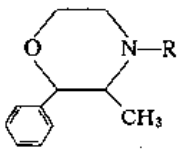
苯甲曲秦酒石酸盐的制备方法如下。

以盐酸麻黄碱为原料，经碱化羟乙基化得 *l*-*N*-(*β*-



(**30**)　(**30a**)　(10)

表 6　2-苯基-3-甲基吗啉类食欲抑制剂

药　名	CAS 登录号	结构式编号	结构式  R	分子式	分子量	外观	沸点，℃	熔点，℃	参考文献
芬美曲秦 phenmetrazine phenmetrazine hydrochloride	[134-49-6] [1707-14-8]	(30) (30a)	H	$C_{11}H_{15}NO$ $C_{11}H_{15}NO \cdot HCl$	177.24 213.71	液体 结晶	138～140(12) 104(1)	182	[103]
苯甲曲秦 phendimetrazine phendimetrazine tartrate phendimetrazine hydrochloride	[634-03-7] [50-58-8] [7635-51-0]	(31) (31a)	CH_3	$C_{12}H_{17}NO$ $C_{12}H_{17}NO \cdot C_4H_6O_6$ $C_{12}H_{17}NO \cdot HCl$	191.26 341.36 227.76	液体 结晶状粉末 结晶	122～124(8) 134～135(12)	186(分解) 191(Otto)；208(Boehringer)	[104,105]
芬布酯 fenbutrazate fenbutazate hydrochloride	[4378-36-3] [6474-85-7]	(32)	C_6H_5 $CH_2CH_2COOCHCH_2CH_3$	$C_{23}H_{29}NO_3$ $C_{23}H_{29}NO_3 \cdot HCl$	367.47 403.9	蜂窝色粘稠油状液 结晶	235～240(0.05)	154	[106]

注：沸点数据后括号内的数字表示指定压力，单位为 mmHg，1mmHg＝133.322Pa。

羟乙基）麻黄碱草酸盐，然后环合合成苯甲曲秦，如式(11)所示。两步总收率为 19.9%（对盐酸麻黄碱计）[108]。

苯甲曲秦的分子结构中具有两个手性中心，药用品为反式右旋异构体。一般合成须经过拆分，故改进了苯甲曲秦的合成工艺，改用 *l*-盐酸麻黄碱为原料，不须拆分即可得目的物。其酸催化环合反应使连接苯基的碳原子发生构型转移，能得到 *d*-型反式吗啉衍生物。用氯乙醇为 *l*-盐酸麻黄碱的 *N*-羟乙基化试剂，无水碳酸钾代替氢氧化钠为去酸剂，适当加入相转移催化剂，氯乙醇在碱性条件下，首先生成环氧乙烷，再对 *l*-麻黄碱的 N 原子进行烃化，反应温度宜控制在 60～65℃，也可直接使用环氧乙烷。从有利于反应物的溶解、反应温度的控制，并从碳酸钾碱性不强等因素综合考虑，选用甲醇为碱催化的环氧乙烷烃化反应的溶剂。为简化操作，将 *N*-（*β*-羟乙基）-*l*-麻黄碱的粗品直接进行下一步环合反应。通过减压蒸馏来分离产物苯甲曲秦。总收率 50%左右[109]。反应式同（11）相似。

本品化学结构及药理作用及芬美曲秦相似，系间接作用的拟肾上腺素能药。主要具有中枢兴奋作用，刺激大脑皮层的突触前神经末梢，促使其增加儿茶酚胺的释放，降低食欲，起到减肥效果。本品的中枢兴奋作用较芬美曲秦弱，故本品的临床使用率也较高些。

本品主要作为食欲抑制剂，短期服用治疗中度到重度肥胖症[20]。口服常用剂量 35～210mg，分 2～3 次餐前 1h 服用；或者每日上午 1 次服用本品缓释剂 105mg。

本品制剂为片剂，35mg；胶囊，35mg；缓释胶囊，105mg。

2.2. 其他化合物类

具有抑制食欲作用的其他化合物包括马吲哚(mazindol)、阿米雷司(aminorex)和西拉吲哚(cilazindol hydrochloride)，它们的理化性质见表 7。

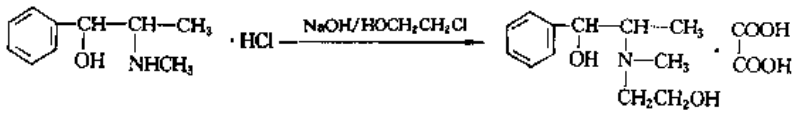
经研究各种不具有苯乙胺骨架的化合物，迄今只有马吲哚作为食欲抑制剂上市销售及临床使用，阿米雷司曾作为食欲抑制剂，但由于它伴发肺性高血压，以致有时可能引起死亡，故已撤消阿米雷司的使用[3]。西拉吲哚最初作为四环类抗抑郁药开发的，后来发现它有抑制食欲作用[112]，但目前已停止它的研究和开发[4]。

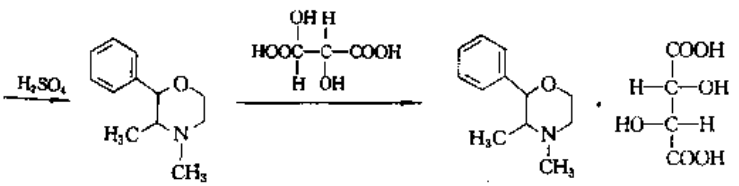
马吲哚(mazindol)[22232-71-9](**33**)，$C_{16}H_{13}ClN_2O$，分子量 284.74。*dl*-5-（4-氯苯基）-2,5-二氢-3*H*-咪唑并[2,1-a]异吲哚-5-醇 [*dl*-5-(4-chlorophenyl)-2,5-dihydro-3*H*-imidazo[2,1-a]isoindol-5-ol]。商品名 Sanorex，Mazanor，Teronac。本品系白色～乳白色结晶状粉末，无臭或略有臭味，不溶于水，略溶于醇和氯仿[30,47]。由丙酮-己烷重结晶所得产品的熔点为 198～199℃。

2-苯基咪唑啉经二锂化试剂处理后，与 4-氯苯甲酸甲酯反应制得马吲哚[114]，如式（12）所示。

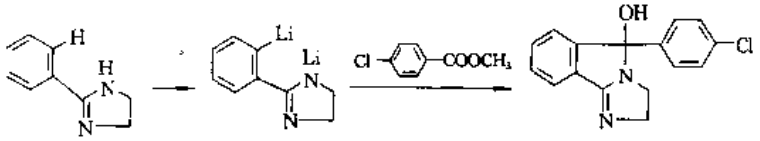
马吲哚的结构与苯乙胺类食欲抑制剂不同，但它同样具有与右苯丙胺相似的抑制食欲作用[30]。本品抑制食欲的作用机制与苯丙胺不同。马吲哚减少食欲是通过兴奋儿茶酚胺、抑制去甲肾上腺素重吸收及抑制外侧下丘脑的糖敏感神经元（glucose-sensitive neurons）而起效，尤其本品能增强小肠壁的糖代谢而不改变糖吸收[70]。

马吲哚为食欲抑制剂还具有较弱的心血管作用。本品的中枢神经系统作用方面，对某些病例引起轻度兴奋，而另些病例发生轻度抑郁。本品极少或几乎不发生欣快。用本品治疗肥胖症，约三分之二的病人每日只需摄入 2.5kJ（600cal）的饮食，并可持续 12 周以上。改善肥胖达中度以上的有效率为 40.4%，疗效可能比其他食欲抑制剂为优。耐受性发生率低，依赖性的可能性较大多数中枢性作用的拟肾上腺素能药类食欲抑制剂小。副作用除了瞌睡（20%发生率）、恶心（10%）、中度低血压外，



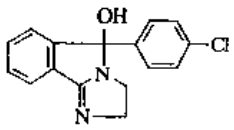
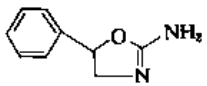
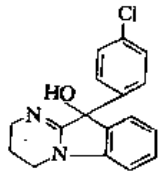


(31)　　(31a)　　(11)



(33)　　(12)

表 7 其他化合物类食欲抑制剂

药名	CAS登录号	结构式编号	结构式	分子式	分子量	外观	熔点，C	参考文献
马吲哚 mazindol	[22232-71-9]	(33)		$C_{16}H_{13}ClN_2O$	284.74	结晶	198～199	[110]
阿米雷司 aminorex	[2207-50-3]	(34)		$C_9H_{10}N_2O$	162.19	结晶	136～138	[111]
西拉吲哚 cilazindol cilazindol hydrochloride	[37751-39-6] [37647-52-2]	(35)		$C_{17}H_{15}ClN_2O$ $C_{17}H_{15}ClN_2O \cdot HCl$	298.77 335.2	结晶 针状结晶	190～192 275～278	[112,113]

其余同其他食欲抑制剂相似。本品自胃肠道吸收迅速，以原型药及其代谢物经尿排泄[115]。

本品主要作为食欲抑制剂，短期服用治疗肥胖症。口服常用剂量一日 1 次 2mg 或一日 3 次，每次 1mg，餐前 1h 服。此外，还在研究用本品治疗脊髓病性肌营养不良症[30]。

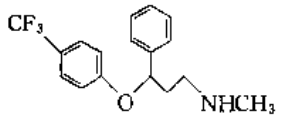
本品制剂为片剂，1、2mg。

3. 展望及研究动向

防治肥胖症已日益为人们所重视，因此研究开发各种作用机制的食欲抑制新药或减少能量摄入及增加能量消耗的各种药物的复方结合物，并应用它们治疗肥胖症是值得注意的。

正在研究开发以下各种作用机制的食欲抑制剂[116]。

(1) 通过抑制 5-HT (5-羟色胺) 重吸收和加速 5-HT 合成的食欲抑制剂　本类食欲抑制剂如前述的芬氟拉明和右芬氟拉明外，还有氟西汀 (fluoxetine) [54910-89-3] (**36**)。

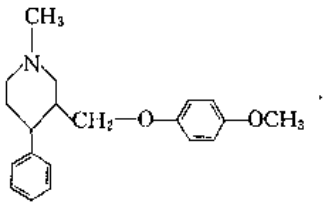


(**36**)

氟西汀是选择性 5-HT 重吸收抑制剂，它主要作为抗抑郁药(见"精神药物")。现在已研究作为食欲抑制剂，在美国、英国、加拿大、意大利等 17 个国家批准用于治疗食欲过盛[117]和肥胖综合征[118]。非抑郁症肥胖者服用氟西汀的双盲临床试验结果表明，服用氟西汀 8 周后体重减轻明显优于安慰剂和对照药苄非他明 (benzfetamine)[119,120]。

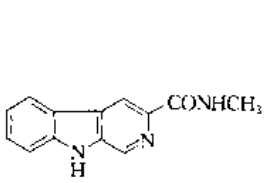
氟西汀与右芬氟拉明一样，抑制突触后 5-HT 重吸收，短期服用的临床研究表明氟西汀抑制食欲减肥效果优于对照，然而至今有限的长期服用氟西汀的临床研究结果还不理想，这可能与剂量 60mg/d 还不能达到最大效果有关，有待提高剂量进一步研究[70]。

非莫西汀 (femoxetine) [59859-58-4] (**37**) 是另一个 5-HT 重吸收抑制剂，正在临床试验[121]。

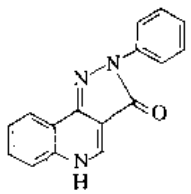


(**37**)

(2) 通过苯并二氮杂䓬受体作用的食欲抑制剂[116]　研究表明苯并二氮杂䓬类化合物有促进动物摄取食物的作用，但对人体未证实此作用。然而苯并二氮杂䓬受体拮抗剂并不抑制摄入食物。FG 7142 (**38**) 和 CGS 8216 (**39**) 为苯并二氮杂䓬受体的部分拮抗剂，能减少大鼠的摄食。



(**38**)



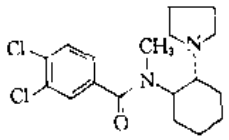
(**39**)

(3) 抑制食欲的肽类　如 CCK-8 (**40**) 系肠促胰酶肽 (cholecystokinin) 的碳末端 10 肽，在初期临床试验中表明它可抑制食物摄入和减少肥胖症者的饭量而无明显副作用，在各种动物模型中确定了它的饱满感作用[116]。

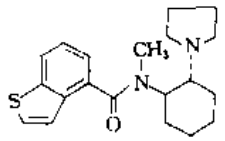
Asp-Tyr(SO_3H)-Met-Gly-Trp-Met-Asp-Phe-NH_2

(**40**)

(4) 类阿片食欲抑制剂 (opioid anorectics)　如 U-50488 H (**41**) 和 PD 117302 (**42**) 正在进行动物 (大鼠) 试验，观察它们对摄食的影响[116]。

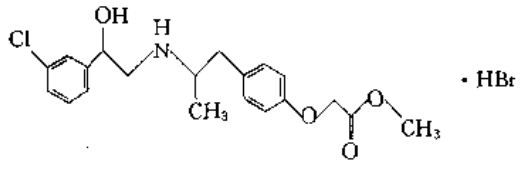


(*dl*-**41**)



(*dl*-**42**)

近年来肥胖症的药物治疗已取得了显著进展，最令人激动的进展是发现了具有潜在促进生热作用的肾上腺素能受体 β_3 激动剂[70]。拟肾上腺素能类食欲抑制剂提高人体基础代谢率及对食物的生热作用，但对心血管有不适当的影响。然而，新发现的一类 β_3 激动剂，在动物试验中已证实它通过专一途径选择性增加能量消耗，而无影响心血管作用。例如由英国 Smith Kline Beecham 公司研制的化合物 BRL 35135 [086615-41-0] (**43**)，$C_{20}H_{24}ClNO_4 \cdot HBr$ 为 $\alpha\beta_3$ 激动剂，I 期临床试验已证实它有效地双重控制肥胖和高血压[122]。



(**43**)

总之，上述的进展揭示了肥胖症药物治疗的新希望。可以预见在不久的未来将会有更有效的治疗肥胖症

新药。

参考文献

[1] Sullivan, A. C., Baruth, H. W., Cheng, L., in Hess Hans-Jürgen (ed.), "Ann. Rep. Med. Chem.", vol. 15, p. 172, Academic Press Inc., New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1980.

[2] "Ullmann", 5th ed., vol. A2, pp. 313～314, 1987.

[3] Reynolds, J. E. F. (ed.), "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 30th ed., p. 1222, The Pharmaceutical Press, London, 1993.

[4] 同 [3], p. 1223.

[5] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, p. 188, 1978.

[6] 同 [2], p. 314.

[7] 叶咏年, 新药与临床, 3 (6), 28～29 (1984)。

[8] Katz, N. L., *Pharm. Index*, **31** (12), 9 (1989).

[9] 卫生部药政管理局、中国医药工业公司、中国医药公司编, 《精神药品手册》, 修订版, 14～18页 (附件二), (内部资料), 北京, 1991年8月。

[10] 国家医药管理局政策法规司编, 《医学实用法规新编》, 56～57页, 中国物价出版社, 北京, 1994年10月。

[11] Sittig, M. (ed.), "Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia", 2nd ed., vol. 1, p. 81, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U. S. A., 1988.

[12] 同 [5], p. 191.

[13] 沈芸荪主编, 《上海药物实用手册》, 364～365页, 文汇出版社, 上海, 1992年。

[14] Arky, R. (ed.), "physicians' Desk Reference", 48th ed., p. 2248, Medical Economics DATA Production Company, Montvale, 1994.

[15] 同 [14], p. 1843.

[16] 同 [11], p. 1440.

[17] *American Professional Pharmacist*, November, 43 (1967).

[18] Wade, A., Reynolds, J. E. F. (eds), "Martindale the Extra pharmacopoeia", 27th ed., p. 312, The Pharmaceutical Press, London, 1977.

[19] 同 [3], p. 1228.

[20] 同 [3], p. 1230.

[21] 司 [14], p. 778, p. 2587.

[22] 同 [14], p. 933, p. 2258.

[23] 同 [14], p. 1328.

[24] 同 [3], p. 1225.

[25] 同 [14], p. 1894.

[26] 同 [3], p. 1226.

[27] *Inpharma Annual Index* 1989, 34 (1989).

[28] *Monthly Index of Medical Specialities*, (7), 8 (1990).

[29] 同 [14], p. 2078.

[30] 同 [3], pp. 1227～1228.

[31] 同 [11], p. 919.

[32] 同 [3], p. 1228.

[33] 同 [11], p. 631.

[34] 同 [3], p. 1231.

[35] Budavari, S. et al. (eds), "The Merck Index", 11th ed., p. 92 (No. 616), Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., U. S. A., 1989.

[36] Hartung, W. H., Munch, J. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1875 (1931).

[37] 上海第二制药厂合成药研究所, 王忠汉, 医药工业, **13** (12), 4 (1982)。

[38] Gennaro, A. R. et al. (eds), "Remington's Pharmaceutical Sciences", 18th ed., pp. 885～886, Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1990.

[39] 同 [35], p. 465 (No. 2932).

[40] 上海医药工业研究院技术情报站徐开望等编写, 《有机药物合成手册 (补编)》, 127～128页, 上海医药工业研究院, 上海, 1983年。

[41] 同 [38], p. 876.

[42] Repke, D. B. et al., *J. Pharm. Sci.*, **67** (8), 1167～1168 (1978).

[43] 同 [35], p. 937 (No. 5859).

[44] Elks, J., Genellin, C. R., "Dictionary of Drugs", 1st ed., p. 970 (No. P-00202), Chapman and Hall Scientific Data Division, London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1990.

[45] 同 [2], p. 315.

[46] 同 [35], p. 174 (No. 1130).

[47] 同 [38], p. 886.

[48] 同 [44], pp. 141～142 (No. B-00115).

[49] 同 [11], pp. 155～156.

[50] US 2789138 (1957), Upjohn Co.; *CA*, **51**, 12972c (1957).

[51] 同 [35], p. 624 (No. 3920).

[52] 同 [44], p. 540 (No. F-00050).

[53] US 3078307 (1963), Craig, P. N., Zirkle, C. L. (Smith Kline & French Laboratories).

[54] *Chemical Abstract*, **83**, 113800t (1975).

[55] *Chemical Abstract*, **78**, 3286k (1973).

[56] *Chemical Abstract*, **78**, 97361g (1973).

[57] *Chemical Abstract*, **79**, 136643a (1973).

[58] *Chemical Abstract*, **83**, 178535e (1975).

[59] *Chemical Abstract*, **80**, 108202h (1974).

[60] *Chemical Abstract*, **81**, 25406x (1974).

[61] Simons, J. H., Rawler, E. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 391 (1974).

[62] 苏镜娱等, 高等学校化学学报, **9** (2), 134 (1988)。

[63] 朴虎日等, 延边医学院学报, **14** (2), 265 (1991)。

[64] 上海医药工业研究院实验药厂, 医药工业, **17** (3), 43 (1986)。

[65] 蔡景松等, 医药工业, **15** (7), 28～30 (1984)。

[66] 上海市芬氟拉明临床应用协作组, 新药与临床, **13** (6), 1～3 (1984)。

[67] 张达青等，新药与临床，**10** (3)，166～169 (1991)。
[68] 张心保等，南京医学院学报，**11** (4)，306～308 (1991)。
[69] Nathan, C., *Drugs of the Future*, **12** (9) 845～848 (1987).
[70] Heel, R., *Inpharma*, (850), 4 (1992).
[71] 同 [35], p. 368 (No. 2359).
[72] 同 [35], p. 627 (No. 3939).
[73] 同 [35], p. 909 (No. 5681).
[74] 同 [35], p. 161 (No. 1047).
[75] 同 [44], p. 128 (No. B-00030).
[76] Reynolds, J. E. F. (ed.), "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 28th ed., p. 1684, The Pharmaceutical Press, London, 1982.
[77] 同 [44], p. 556 (No. F-00135).
[78] Fleeger, C. A. (ed.), "USAN and the USP Dictionary of Drug Names, USAN 1992 (1961～1991 Cumulative List)", p. 264, United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, 1991.
[79] 同 [44], p. 83 (No. A-00366).
[80] 同 [35], p. 1248 (No. 7873).
[81] 同 [35], p. 1154 (No. 7232).
[82] 同 [35], p. 1153 (No. 7228).
[83] 同 [35], p. 337 (No. 2183).
[84] 同 [35], p. 377 (No. 2406).
[85] 同 [35], p. 372 (No. 2378).
[86] 同 [35], p. 919 (No. 5740).
[87] 同 [2], p. 316.
[88] Marquardt, F. H. Edwards, S., *J. Org. Chem.*, **37** (11), 1861 (1972).
[89] 同 [35], p. 565 (No. 3561).
[90] 同 [35], p. 1160 (No. 7279).
[91] 同 [44], p. 71 (No. A-00308).
[92] 同 [35], p. 1062 (No. 6634).
[93] 同 [44], p. 70 (No. A-00308).
[94] 同 [35], p. 493 (No. 3116).
[95] 同 [44], p. 393 (No. D-00240).
[96] 同 [44], p. 71 (No. A-00309).
[97] 同 [38], p. 878.
[98] 同 [2], p. 317.
[99] US 3001910 (1961), Schuette, J. (Firma Temmler-Werke); *CA*, **56**, 2384g (1962).
[100] Sittig, M. (ed.), "Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia", 1st ed., vol. 1, p. 21, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U. S. A., 1979.
[101] Dukes M. N. G. (ed.), "Meyler's Side Effects of Drugs", 10th ed., pp. 9～18, Elsevier, New York, 1984.
[102] 席先成等，新药与临床，**10** (6)，362～363 (1991)。
[103] 同 [35], p. 1149 (No. 7200).
[104] 同 [35], p. 1146 (No. 7180).
[105] 同 [38], p. 887.
[106] 同 [35], p. 622 (No. 3908).
[107] Lednicer, D., Mitscher, L. A., "The Organic Chemistry of Drug Synthesis", vol. 1, pp. 260～261, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1977.
[108] 陈新等，中国医药工业杂志，**25** (3)，105～106 (1994)。
[109] 何毓嘉等，中国医药工业杂志，**25** (3)，537～538 (1994)。
[110] 同 [35], p. 903 (No. 5643).
[111] 同 [35], p. 78 (No. 490).
[112] 同 [1], p. 175.
[113] 同 [44], p. 271 (No. C-00326).
[114] Houlihan, W. J., Parrino, V. A., *J. Org. Chem.*, **47** (26), 5177 (1982).
[115] 薬事研究会，その他の中枢神経系月薬，マジンドール，月刊薬事，**34** (12)，165～168 (1992)。
[116] Triscari, J., Tilley, J., Hogan, S. in Allen, R. C. (ed.), "Ann. Rep. Med. Chem.", vol. 23, pp. 191～200, Academic Press Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, San Diego, New York, Berkeley, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988.
[117] *Scrip*, (1920/21), 28 (1994).
[118] *Scrip*, (1876), 24 (1993).
[119] Fergusson, J. M., Feighne, J. P., *Int. J. Obes.*, **11** (Suppl. 3), 163 (1987).
[120] Levine, L. R., Rosenblatt, S., Bosomworth, J., *Int. J. Obes.*, **11** (Suppl. 3), 185 (1987).
[121] Bitsch, M., Skrumsager, B. K., *Int. J. Obes.*, **11**, 183 (1987).
[122] *Drugs of the Future*, **16** (9), 797～800 (1991).

shiyan sheji

试验设计 Design of Experiments

汪仁官 北京大学概率统计系

1. 目的与范围…… 979
2. 基本概念与设计思想…… 980
2.1. 可控因素与交互效应…… 980
2.2. 背景变量与区组…… 981
2.3. 不可控变量与随机化…… 981
2.4. 试验误差的来源与类型…… 982
3. 几类定型的设计…… 982
3.1. 区组设计…… 982
3.2. 析因设计…… 982
3.3. 正交设计与稳健设计…… 982
3.4. 响应曲面设计…… 983
参考文献…… 983
基本参考文献…… 983

试验设计是数理统计学的一个分支，它研究如何制定试验方案，以提高试验效率，缩小随机误差的影响，并使试验结果能有效地进行统计分析的理论与方法。英国统计学家费希尔（R. A. Fisher）在他的名著《试验设计法》（1935年）中，提出了试验设计应遵循的3个原则：随机化、局部控制和重复。随机化的目的是使试验结果尽量避免受到主客观系统性因素的影响而呈现偏倚性；局部控制是通过划分区组的方法，使区组内部条件尽可能一致；重复是为了降低随机误差的影响，以保证试验结果的重现性。他最早提出的设计是随机区组设计与拉丁方设计，两者都体现了上述原则。

随着工农业与科学技术发展的需要，试验设计的内容也不断得到丰富充实。先后出现了完全区组设计，平衡不完全区组设计（BIBD），部分平衡不完全区组设计（PBIBD），正交拉丁方设计，析因试验与部分析因设计，旋转设计，混料设计，D-最优设计及正交设计等方法；其中尤以利用正交表来安排与分析试验的正交设计最为著名，应用也最广泛。

正交设计[1~3]的广泛应用是与日本质量管理专家田口玄一的工作分不开的。本世纪70年代，他还将正交表首次运用于产品设计领域，用来寻求使产品质量特性具有高稳定性、高可靠性的参数组合。这种被称为稳健设计（或参数设计）[4~7]的方法对提高产品质量具有重大意义。

试验的设计与对按设计进行试验所得数据的分析是紧密相联的。有关教科书一般都同时讨论这两方面的内容，既一个一个介绍标准的设计方法，又逐个讨论与设计相应的统计分析方法。本条目主要介绍试验的设计及有关的基本概念（这些概念对设计与分析都具有重要性），而对具体的分析方法就略而不详了。事实上，对一个具体的课题而言，一个合适的试验设计远比精细的统计分析重要。精心安排的试验所得的结果常常可从简单的图形分析就可明瞭，而再好的统计分析方法也不能挽救一个蹩脚的试验方案（例如，每次只变化一个因素的试验）。因为要考虑到特定的对象与实际的限制，这里所谓“合适”的试验设计并不限于教科书中列出的定型的设计，对于重大课题就更是如此。

由于实际情况的复杂性，有时试验需分阶段进行；另外还有一个随实际情况应变调整的问题。因此，能有一位统计学家作为有关方面的顾问，或在制订试验方案阶段去咨询一下统计学家，将是大有益处的。

1. 目的与范围

对于一个试验的设计，就如同对一个产品的设计，首先要明确该试验的目的。是优化一种配方，优化一个工序，或是优化配方到工序的全过程；还是找出影响产品主要性能指标的重要因素及因素间的交互作用；也可能是要判定新老两种工艺（或配方）的优劣；或是想找出性能指标与因素间的经验公式以便进行预测与控制。就“优化”来讲，需进一步明确所谓优化是对哪几个性能指标，主要性能指标是什么，是定量的还是定性的（若是定性的，是否可设法将它定量化）；还需明确：希望性能指标

越大（或越小）越好，或是有一个确定的目标值；还是想找到一个既能达到确定的目标值，又能有很强的抗干扰能力（注意，这里的“干扰”已是质量工程学中的术语）的所谓稳健设计。

除了明确试验方案的目的，还必须确定它的范围。这是人们熟知的，就是从实验室中得到的结果要移到生产线上去往往还有不小的距离；尤其是采用那种每次只变化一个因素的传统试验方法所得的结果。对超出试验范围的情况，去搬用试验的结果，那是要冒很大风险的。

为此，必须在试验的设计阶段就考虑到它的范围。比如，如果结果依赖于原材料，那么对构成试验单元的原材料就必须具有代表性，也即能代表生产中可能遇到的各种情况，否则，如果试验方案只限于某一炉钢水，那么所得到的结论也仅限于那一炉钢。类似地，在比较不同的制备条件时，是否将温度作为一个试验变量（因素）来考察，这将视对于一个特定温度所得的结果是否也适用于其他感兴趣的温度上而定。

2. 基本概念与设计思想

作为一个试验项目的规划，其重要部分是来识别众多影响性能指标（也称作响应变量，或简称响应）的变量，以及针对这些变量的性质、地位与作用来决定如何处理它们。如何处理的问题，最好有统计学家参加意见，而识别的责任则全在试验者。

2.1. 可控因素与交互效应

在试验中需要考察且可以人为控制其水平的变量称为可控变量或可控因素。比如，反应温度、反应压力、催化剂浓度等，它们可连续取值，称为定量的；又如，原料产地、轮胎型号、加料顺序、催化剂类型等，它们不能连续取值，称为定性的。

对定性的可控变量，其水平（即状态）数是自然决定的；就催化剂类型而言，若要比较的有三种，则该因素的水平数为 3。而对定量的可控因素，如果特性指标与该因素的关系比较简单，可只取 2 水平；若关系较复杂，水平数最好取 3 或更多。

当有两个以上的可控因素时，它们之间可能存在交互效应（也称交互作用），也就是某一因素对特性指标的影响依赖于另一因素的水平。例如在合成橡胶的生产中，催化剂的用量是一个可控因素，聚合反应的温度也是一个可控因素，若以转化率（%）作为特性指标，看看这两个因素之间是否有交互作用（以及什么是交互作用）。假定做了 4 次试验，得到的结果见表 1（对催化剂用量这个因素，考察 2 个水平：2mL、4mL，对聚合温度考察 2 个水平：30℃、50℃），而图 1 只是表 1 的图形表示。对于这种情况，人们无法说催化剂用 4mL 比 2mL 好，也不能说聚合温度 50℃比 30℃好。因为当催化剂用量是 4mL 时，50℃确实比 30℃好（为说清楚交互作用这个概念，这里假定没有试验误差，下同），转化率高出 11.4 个百分点，然而催化剂用量是 2mL 时，50℃就比 30℃差，转化率反而低 12.1 个百分点；类似地，当温度是 30℃时，2mL 比 4mL 好，而温度是 50℃时，2mL 就比 4mL 差。由此可见，这种情况下，人们不能笼统说温度是 30℃好还是 50℃好、催化剂用 4mL 好还是 2mL 好，而它们如何搭配得好是主要的。为比较，再看一下催化剂用量与聚合反应的时间的搭配情况，见表 2 与图 2。对这种情况，就可以肯定说聚合时间 1h 比 0.5h 好，催化剂用量 4mL 比 2mL 好。把这两种情况一比较，就明显地看到催化剂用量与聚合温度的搭配对转化率的影响较复杂，而催化剂用量与聚合时间的搭配对转化率的影响较简单；后一种

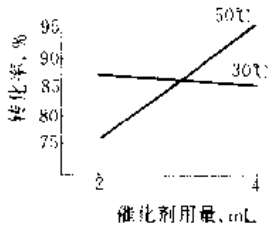


图 1 不同温度时转化率与催化剂用量的关系

表 1 不同聚合温度时的转化率

催化剂用量 mL	转化率，%	
	30℃	50℃
4	84.8	96.2
2	87.6	75.5

表 2 不同聚合时间时的转化率，%

催化剂用量 mL	转化率，%	
	0.5h	1h
4	90.3	95.1
2	84.2	89.7

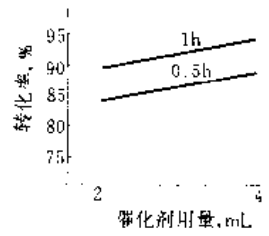


图 2 不同反应时间时转化率与催化剂用量的关系

情况可肯定催化剂的用量 4mL 比 2mL 好（不论时间是 0.5h 还是 1h），聚合时间 1h 比 0.5h 好（不论催化剂用量是 4mL 还是 2mL），而前一种情况就不这样简单；后一种情况下，一个因素水平的好坏不依赖另一个因素的水平，而前一种情况下，一个因素的好坏与另一个因素的水平有紧密的依赖关系。这一点就是区分因素间有无交互作用的要点，把前一种称为有交互作用的情况，而把后一种称为没有交互作用的情况（从交互作用的数学定义来说，这里的后一种情况还不能说完全没有交互作用，只有当图中的两条线严格平行时，交互作用才为零；但实际处理时，可认为没有交互作用。一般，只要两条线同向，在实际处理时即可忽略交互作用）。

如何正确分析与处理交互作用，是试验设计与分析的一个重要内容。析因试验提供了正确分析它们的方法；另外，人们在实践中也提出了不少消除或减弱交互作用的办法。

2.2. 背景变量与区组

在试验项目中，某个定性变量对特性指标虽可能有影响，但人们没有兴趣去考察它，试验设计者的任务是在考察众因素对特性指标的影响时，排除该定性变量对特性指标可能产生的系统影响，这种变量称为背景变量。处理它们的方法是所谓区组化。区组化的一个典型例子是不同型号汽车轮胎的实地磨耗比较[8]。设有 4 种型号（分别记作 A、B、C、D）的汽车轮胎，要来比较看哪一种更耐磨，若有 4 辆汽车可用来进行实地试验，如何安排这个试验？

将 4 辆汽车分别编号为 1#、2#、3#、4#。实施起来最简单的方案 I 如表 3 所示，即 1# 车上 4 个车轮全用 A 型轮胎，2# 车全用 B，3# 车全用 C，4# 车全用 D。然而这是一个很蹩脚的试验方案，因为在这个方案中，对 4 辆汽车的差异（即使是同一种车型，也会有车龄的差异，至少还有由于不同的司机所带来的差异）没有进行恰当的处理。这里，汽车实际上是个背景变量（定性，有 4 个水平）。方案 I 不能把不同轮胎型号对特性指标磨耗量的影响（这是试验者所感兴趣的）与不同汽车对磨耗量的可能影响（这是试验者不感兴趣的）分离开来；用试验设计的术语来说，它们“混杂”了。将汽车这个背景变量区组化的方法可把这二者分离开来。表 4 列出的方案 II，把每一辆车作为一个区组，而每个区组中，要比较的 4 种型号的轮胎各有一个。因此，作为背景变量的汽车的不同影响在方案 II 中已可消除。

表 3　方案 I

车轮位置	汽车			
	1#	2#	3#	4#
前左	A	B	C	D
前右	A	B	C	D
后左	A	B	C	D
后右	A	B	C	D

表 4　方案 II

车轮位置	汽车			
	1#	2#	3#	4#
前左	B	A	D	B
前右	A	C	C	D
后左	D	B	A	C
后右	C	D	B	A

2.3. 不可控变量与随机化

在方案 I 中，每辆车上 A、B、C、D 4 种型号轮胎安放的位置，采用了随机化的方法。所谓随机化，就本例而言，可按如下的办法来实现：在 4 张小纸片上分别写上 A、B、C、D 4 个字母，折叠后将它们放入一盒中，然后，从盒中逐张随机抽取，并按抽出字母的顺序排在表 4 的第 1 纵列；类似地得表 4 的第 2、3、4 纵列。这就是所谓抓阄的办法；也可用查随机数表或利用随机数骰子[9]等办法来实现随机化。随机化的好处是可以消除车轮的不同位置（前左、前右、后左、后右）对磨耗量可能产生的系统影响。

事实上，在对特性指标有影响的众多变量中，总有一些是不可控的。比如试验的大气条件（气压、温度、湿度、含尘量、风向等），它们或者能识别但不能控制，或者仅能模糊地辨认，或者干脆不能识别（不值得识别）。人们也常用随机化的办法，使分析结果中无系统误差，具体来讲，可对试验单元的制备顺序、实施试验的顺序以及测量顺序等进行随机化。总之，通过随机化，将那些不可控变量的影响尽可能统统都转化为试验误差，消除它们可能带来的系统影响。

然而，正因为随机化使不可控变量的影响转化为试验误差，因此不可控变量对特性指标的影响越大，总的试验误差也就越大，以至对可控变量的作用（包括交互作用）的评估也就越不精确。因此，如有必要，应加大投入，使某些不可控变量成为可控变量，并予以考察。另外，对于背景变量，尽可能采用区组化的方法。还以前面的轮胎磨耗量问题为例，细想一想，车轮位置也是一个背景变量。表 5 的方案 III，即所谓拉丁方设计[10~12]，就比方案 II 好。方案 I 将背景变量——车轮位置——采用随机化的方法，虽然可消除它们可能带来的系统影响，但加大了试验误差；而方案 II 将车轮位置也区组化，从而把车轮位置的影响也分离出去，而不影响轮胎型号对特性指标磨耗量的分析比较。

表5 方案Ⅱ

车轮位置	汽车			
	1#	2#	3#	4#
前左	A	D	C	B
前右	B	A	D	C
后左	C	B	A	D
后右	D	C	B	A

2.4. 试验误差的来源与类型

众所周知，即使对同一次试验结果独立地进行两次测量，其测量值也不会完全相同，它们间的差异体现了测量误差的影响。

在橡胶制品的研究开发试验或日常的质量监控试验中，通常要对3个试片进行抗拉强度的测试，这3个试片的测试结果也总是不一样的。这不仅体现了测量误差的影响，也体现了物料内的不均匀性(如果这3个试片是由同一小块制成的，那么这3个试片的测试结果所体现的物料内的不均匀性还是很局部的)。

如果对同样的试验，独立地重复进行2次以上，那末试验结果间的差异往往更大。这不仅体现了测量误差、物料内不均匀性的影响，更体现了众多不可控变量的影响以及各可控因素的水平实际上总不能绝对控制的影响。

正确识别与区分误差的这3种类型——测量误差、物料的不匀误差、重复误差——是重要的。对于试验项目的主持者，在实施精心安排的一组试验前，对试验误差的大小应有一个大体的了解(若心中无数，可对某一特定试验单位先做2次预试验)，并采取相应措施，否则很可能因试验误差过大而导致试验得不出明确结论。

3. 几类定型的设计

这里简要介绍几类已由统计学家开发与建立的定型的设计。

3.1. 区组设计[13~15]

用区组化的方法来消除背景变量影响的设计统称为区组设计。比如，在2.2.中提到的方案Ⅱ(见表4)，它可将背景变量汽车的不同影响消除；该设计称为随机化区组设计，可消除1个背景变量的影响。平衡不完全区组设计可克服区组容量较小的困难，但也只能消除1个背景变量的影响。而拉丁方设计，如表5的方案Ⅲ，则可消除2个背景变量的影响。可消除2个以上背景变量影响的设计还有尧登方设计、希腊拉丁方设计等。

3.2. 析因设计[16~18]

对有2个以上因素的问题中，为全面考察因素对特性指标的影响，可用析因设计来获得各因素单独作用(主效应)的信息以及它们的交互作用的信息，以便找出优良的试验水平组合或者为下一阶段的试验找到优良的试验区域。该设计不同于传统的一次只变化一个因素的试验，而按设定的条件让各因素同时变化。

对完全析因试验，在全体可能水平组合上都要做一次试验。比如，某试验中有4个可控因素，它们的水平数分别为2、2、3、3，那末全体可能水平组合就有2×2×3×3共36个，因此，完全析因设计就要做36个试验。不难看出，当因素较多时，完全析因设计所要求的试验次数太多(而且从设计的角度来看，它不能称之为设计，因为所谓设计，本质上是一组试验点的一种合理选择)。这时，可用部分析因设计；它只在全体可能的水平组合中，有机地选择一部分作为试验点。

3.3. 正交设计与稳健设计

正交设计是利用正交表(见表6～表8)来选择试验点(及相应的分析方法)的一种试验设计方法。本世纪50年代，田口玄一在部分析因设计与拉丁方设计的基础上，首次系统地推出正交设计及有关的一套方法。他不拘泥于部分析因设计原有的框框，而使之工程化。因此，正交设计以其实用、简便、有效的特点，得到广泛的应用。

表6 正交表 $L_8(2^7)$

试验号 \ 列号	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

表7 正交表 $L_9(3^4)$

试验号 \ 列号	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

表 8　正交表 L_{18} (6×3^6)

试验号＼列号	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3	3	3
4	2	1	1	2	2	3	3
5	2	2	2	3	3	1	1
6	2	3	3	1	1	2	2
7	3	1	2	1	3	2	3
8	3	2	3	2	1	3	1
9	3	3	1	3	2	1	2
10	4	1	3	3	2	2	1
11	4	2	1	1	3	3	2
12	4	3	2	2	1	1	3
13	5	1	2	3	1	3	2
14	5	2	3	1	2	1	3
15	5	3	1	2	3	2	1
16	6	1	3	2	3	1	2
17	6	2	1	3	1	2	3
18	6	3	2	1	2	3	1

表 6、表 7、表 8 是所列出的 3 张具有代表性的正交表。正交表的基本特征是：它的任意两纵列间的数字搭配是均衡的；以表 6 的 $L_8(2^7)$ 为例，(8 代表试验数，7 代表水平数，2 代表因素数) 任取两列，比如第 2 列与第 5 列，它们组成的数字搭配按顺序是 (1，1)、(1，2)、(2，1)、(2，2)、(1，2)、(1，1)、(2，2)、(2，1)，共 8 对，其中 (1，1)、(1，2)、(2，1)、(2，2) 各占 2 对，这两列的数字搭配是均衡的。

田口玄一用正交表安排试验时，对于因素的选择是相当讲究的。比如在为提高某橡胶制品的性能试验中，需添加甲、乙两种物料；甲、乙物料的添加量作为众多要考察的因素中的两个。通常他不以甲的添加量与乙的添加量直接作为两个因素来考虑，而代之以甲、乙总添加量与甲、乙的配比这两个因素来考察。这种办法的优点是，一般来说，减弱了因素间的交互作用，从而提高设计的效率。

在认真挑选因素与水平(以及慎重确定特性指标)的基础上，田口玄一认为，因素间的高阶交互作用以及大部分一阶交互作用是较小的，因而是可以忽略的。这种看法可大幅度提高设计的效率。大量成功的实例表明，他的这种工程化 (包括观点与方法) 是行之有效的，尤其是在为找到优良试验区域所进行的试验方案中。

70 年代初，田口玄一成功地将正交表运用在为提高产品特性指标的稳定性的试验中，开创了稳健设计(或称参数设计) 新方向。这在试验设计领域是一次突破；在质量管理领域更是一个重大突破，将提高产品质量的基点放在产品设计开发阶段。

稳健设计受到统计学家、质量管理专家及工业界的广泛关注而正在不断完善、发展。

3.4.　响应曲面设计[19~22]

基于在所设计的试验点上的试验结果，利用统计学中的回归分析方法，易于求得合适的或利于准确预测的回归方程，这种设计统称为响应曲面设计(或称为回归设计)。

最著名的响应曲面设计有正交中心复合设计 (或称 Box 设计)、混料设计、旋转设计及 D-最优设计等；其中前两种设计易于求得合适的回归方程，而后两种设计所得的回归方程则利于准确预测。

参 考 文 献

[1] 刘朝荣，《试验的设计与分析》，173～236 页，湖北科学技术出版社，武汉，1990 年。

[2] 项可风等，《试验设计与数据分析》，385～429 页，上海科学技术出版社，上海，1989 年。

[3] 张里千等，《正交法和三次设计》，1～62 页，科学出版社，北京，1985 年。

[4] 同 [1]，395～433 页。

[5] 同 [2]，391～422 页。

[6] 同 [3]，63～162 页。

[7] 茆诗松等，《回归分析及其试验设计》，141～290 页，上海教育出版社，上海，1978 年。

[8] 同 [1]，85～86 页。

[9] GB 10111—88。

[10] 同 [1]，83～98 页。

[11] 同 [2]，339～350 页，451～455 页。

[12] 同 [7]，156～166 页。

[13] 同 [1]，65～83 页，98～112 页。

[14] 同 [2]，430～466 页。

[15] 同 [7]，134～156 页，176～196 页。

[16] 同 [1]，113～221 页。

[17] 同 [2]，309～337 页。

[18] 同 [7]，197～438 页。

[19] 同 [1]，265～356 页。

[20] 同 [2]，468～493 页。

[21] 同 [7]，521～568 页。

[22] Montgomery, D. C., "Design and Analysis of Experiments", 3rd ed., pp. 414～433, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.

基本参考文献

1. 田口玄一，《实验計画法》(上、下，第三版)，日本丸善株式会社，東京都，1977.

2. 刘婉如等，《正交试验法》，科学普及出版社，北京，1979 年。

3. 韓之俊等，《质量工程学》，北京理工大学出版社，北京，1991

年。
4. 朱伟勇，《最优设计理论与应用》，辽宁人民出版社，沈阳，1981年。
5. Box, G. E. P., Draper, N. R., "Empirical Model Building and Response Surfaces", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.

shi he shihuahewu

铈和铈化合物 Cerium and Cerium Compounds

见稀土元素。

shouyao

兽 药 Veterinary Drugs

常民生 湖北省医药工业研究所

1. **概述** …… 985
2. **抗感染药物** …… 987
2.1. 诺氟沙星烟酸盐 …… 988
2.2. 达诺氟沙星甲磺酸盐 …… 988
2.3. 恩氟沙星 …… 989
2.4. 头孢噻夫 …… 989
2.5. 替米考星 …… 990
2.6. 氟苯尼考 …… 991
2.7. 恩康唑 …… 991
3. **抗寄生虫药物** …… 992
3.1. 奈托比胺 …… 992
3.2. 鲁苯达唑 …… 993
3.3. 伊维菌素 …… 993
3.4. 氯生太尔 …… 994
3.5. 氯舒隆 …… 994
3.6. 三氯苯达唑 …… 995
3.7. 依西太尔 …… 995
3.8. 布帕伐醌 …… 995
3.9. 托三嗪 …… 996
3.10. 地克珠利 …… 997
3.11. 森度米星 …… 997
4. **杀畜禽体外寄生虫药物** …… 998
5. **消炎镇痛药** …… 998
5.1. 酮洛芬 …… 999
5.2. 卡洛芬 …… 999
5.3. 其他 …… 999
5.3.1. 尼美舒利 …… 999
5.3.2. 美洛昔康 …… 999
5.3.3. 氟比洛芬 …… 1000
6. **兽医中草药** …… 1000
7. **兽医生物制品** …… 1000
8. **动物生长促进剂** …… 1002
9. **肉质改良剂** …… 1003
10. **水产养殖业的药物** …… 1004
11. **兽药给药系统** …… 1004
参考文献 …… 1005
基本参考文献 …… 1007

1. 概 述

兽药亦称动物药，狭义指用于家畜家禽的药，广义指防治除人类以外各种动物疾病和促进生长繁育的药物。近年来泛称动物保健品（animal health products）包括家畜家禽、野生动物、实验动物以及蜂、蚕等所用的各类化学治疗药物、生物制品、饲料添加剂、诊断试剂（盒）等。

兽药与人药在研究与开发中是互相促进，同步发展的，在抗感染药物与抗寄生虫药物方面相互沟通与转化最为明显。80年代初开发成功的伊维菌素（ivermectin）是个典型的兽用杀体内外寄生虫药（entectoparasiticides），现转化为世界卫生组织（WHO）推荐的治疗非洲人的盘尾丝虫病（河盲症）药物。中国创制的青蒿琥酯、蒿甲醚本是人用的优良抗疟药，现兽用以治疗焦虫病、禽类球虫病和血吸虫病均有很好的疗效[1~3]。地克珠利（diclazuril）这个举世瞩目的抗球虫药，现试用于艾滋病患者的隐孢子虫病，获得较好的效果[4]，其他如阿莫西林和克拉维酸、齐多夫定（zidovudine）、依那普利（enalapril）、洛赛克（losec）国外均已批准作为兽药[5]，其他品种的转化事例不胜枚举。

兽药与农药的发展同样也是密切相关的，有机磷酸酯类、拟除虫菊酯[6]是显而易见的。噻苯达唑（tiabendazole）既是水果杀真菌保鲜剂又是人兽共用的广谱驱虫药，敌百虫在这三方面的应用更是人所共知的。

兽药剂型按形态一般分为液体剂型、半固体剂型、固体剂型。常用的制剂有溶液剂、注射剂、悬浮液、片剂、

粉剂、颗粒剂、喷雾剂、预混剂（premix）等。近年来还开发了一些新的给药系统，如浇淋剂（pour-on）、缓释大药丸（bolus）、埋植剂、载药脂质体以及适合于水产养殖的含药飘浮饵料等。

世界各大型跨国制药公司都十分重视动物保健品的研究与开发，对人药、兽药、农药的研究与开发多为统筹运行，没有人为的壁垒分割。

每年按动物保健品销售额排名次，居前20位的大型制药公司占有世界动物保健品销售额的75%左右[7]，见表1。90年代初世界动物保健品与营养品销售额见表2。

表1 1993年世界最大的20家动物保健品公司[8]

位次	公司	销售额，百万	
		本国币	美元
1	Hoffmann-La Roche	SF 1625④	1100
2	Rhône Poulenc①	FF 5278	932
3	Merck AgVet	$695④	695
4	Smith Kline Beecham	£409	614
5	Bayer	DM 998	605
6	Mallinckrodt②	$592	592
7	Pfizer	$578	578
8	BASF	DM 943④	570
9	Hoechst	DM 734	444
10	Elanco	$439	439
11	Upjohn	$336	336
12	American Cyanamid	$330④	330
13	Ciba	SF 465	315
14	Sanofi	FF 1470	260
15	Solvay	BF 8700	252
16	American Home Prod's	$218	218
17	Virbac	FF 1050	184
18	Intervet	Fl 335④	180
19	Schering-Plough	$155	155
20	Takeda③	¥16000	144

注：美元兑换以1993日历年的平均汇率计。

① 除ISA之外。② 年度到1994年6月30日。③ 年度到1994年3月31日。④ 估计。

表2 1991～1993年世界动物保健品与营养品市场，百万美元[8～9]

产品类别	1993	变化率，% 1993/1992	1992	变化率，% 1992/1991	1991
治疗药物	5093	−15.6	6039	+5.7	5716
生物制品	1894	+13.3	1671	+14.0	1466
饲料添加剂	6511	+31.5	4950	+12.8	4388
总计	13498	+6.6	12660	+9.4	11570

1987年治疗用的兽药占销售额的47.3%，饲料添加剂占39.8%；生物制品占12.9%[10,11]。1988～1992年这三大类产品销售额的比例变化很小。据预测到2000年这三大类产品销售额的比例也大体如此，只有生物制品有上升的趋势，将占总销售额的15.5%[12]。

预测世界动物营养品销售额（1992～1997年）的年均增长率：蛋白质氨基酸4.3%；维生素3.8%；无机盐3.8%。蛋白质与氨基酸市场份额最大，占动物营养品市场87%的份额，豆粉是最大的蛋白源。维生素占该市场6%的份额，其中维生素A所占比例最大，而销售额增长最快的将是维生素E。无机盐占动物营养品总销售额的7%，其中增长最快的将是硒，因为硒有增强免疫应答的独特能力并有良好的促进产卵的能力[13]。

1990年美国兽药销售额中各大类别所占的比例为：抗感染药物22.6%；抗内寄生虫药物20.8%；抗外寄生虫药物12.4%；生物制品16.5%；其他类药物20.1%；营养品7.6%。日本是动物保健品的第二大市场，抗感染药物与抗内外寄生虫药物一起所占的市场份额：1988年为49.7%，1989年为48.9%，其他各类总共占一半稍多[12]。

目前全世界已经证实的人畜共患病（zoonoses）有近200多种，它们是由细菌、真菌、螺旋体、支原体、立克氏体、病毒和寄生虫所引起。1993年6月初在德国柏林召开的国际会议Zoonoses-A Worldwide Challenge[14]号召对人畜共患病，主要是沙门氏菌病、布鲁氏菌病、结核病、螺旋体病、狂犬病以及寄生虫病（如弓形体病、棘球蚴病、利什曼原虫病、旋毛虫病等）进行广泛的国际合作。发达国家和发展中国家都应有永久性的监控机构和足够的高素质监督人员。由此可见抗感染药物与抗寄生虫药物在兽药的总销售额中占50%左右是有客观需要的。

兽医学的研究范围日益宽广与深入，所以兽药的范围很广，药物类别与品种繁多，但在中国兽药的主要任务应该是研究与开发防治畜禽与水产养殖动物的主要疾病以及促进其生长繁育的药物，以满足社会对肉、奶、蛋、皮、毛等日益增长的需求。对宠爱动物需求之药物也已受到重视。

由表3可见中国与发达国家在肉蛋奶的产量上相比

表3 各国年人均肉、奶、蛋产量[15]，kg

国家	年份	猪肉	牛肉	禽肉	奶牛奶	鸡蛋
中国	1991	22.21	1.32	3.00	4.17	5.92
	1992	23.30	1.50	3.42	4.40	5.91
	1993	23.92	1.76	4.73	4.34	7.66
加拿大	1991	43.96	37.19	27.53	271.62	11.83
	1992	46.82	38.28	26.72	269.09	11.56
	1993	47.60	40.69	26.40	253.06	11.32
美国	1991	28.48	40.63	45.69	267.60	15.91
	1992	30.40	40.45	47.18	270.55	16.38
	1993	29.86	39.90	48.26	266.79	16.45

续表

国家	年份	猪肉	牛肉	禽肉	奶牛奶	鸡蛋
澳大利亚	1991	18.66	100.65	24.04	380.08	10.80
	1992	19.08	103.00	25.21	394.07	11.98
	1993	18.46	102.42	26.78	427.70	9.18
丹麦	1991	243.89	41.52	26.19	900.27	16.30
	1992	269.40	41.42	28.06	890.27	17.03
	1993	285.22	40.47	32.18	898.05	16.79
日本	1991	12.02	4.51	11.43	66.01	19.90
	1992	11.55	4.78	11.07	66.85	20.83
	1993	11.49	4.65	10.98	69.18	20.82

尚有不小差距，故发展兽药对搞好菜篮子工程具有重要意义。

本条的内容将以一些较新而又有发展前景的兽药专用品种为主，对人兽两用的品种一般不作过多叙述，可参考有关的药物条目。

2. 抗感染药物

由于动物的生存环境和生活习性以及对环境卫生缺乏自主控制能力，所以畜禽的各种微生物传染病和寄生虫病总是经常地反复地发生着，因而对抗感染药物的需求品种多，用量大。病毒性感染病主要靠生物制品（如疫苗、抗血清），其他感染性疾病多用各类抗感染药物防治。

磺胺药历史较长，自磺胺增效剂（TMP）问世以来，大大增强了磺胺药的抗菌作用，扩大了适应症，对某些磺胺品种起了振兴作用。现在虽说进入第三第四代头孢菌素和第三代氟喹诺酮类时代，但磺胺药由于比较价廉，而且它与增效剂（TMP，DVD）组成的复方，可使细菌的叶酸代谢受到双重阻断，较之单独使用磺胺药，其抑菌作用增强数倍甚至数十倍，故这类增效磺胺制剂在兽用抗感染药物中占有重要地位，国外还时有新配方批准上市。中国兽药典（1990 版）收载 6 个磺胺药，中国药典（1990 版）亦收载 6 个，有 5 个品种（即磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺对甲氧嘧啶和磺胺间甲氧嘧啶）二者相同，磺胺喹噁啉则为兽医专用。

硝基呋喃类自 70 年代后期以来一直处于下降趋势。美国 FDA 已取消用于猪和禽类细菌性疾病治疗的呋喃西林和呋喃唑酮（1991 年 9 月 23 日生效），但未取消其局部用药。

抗生素在兽药中不论是作为抗感染治疗药物，还是作为抗球虫病以及促生长的饲料添加药物都占有非常重要的地位。人用抗生素大多在兽医上有所应用，而且人用抗生素转为兽用是很快的。例如林可霉素、克林霉素、阿莫西林、交沙霉素以及克拉维酸-阿莫西林，在国外兽用已很广泛[3,11]。头孢菌素类，如头孢氨苄、头孢唑林、头孢噻肟等国外均批准兽用，当然也研制开发了兽医专用头孢菌素。治疗上常用的抗生素有：青霉素；四环类抗生素：四环素、土霉素、金霉素、多西环素；氨基糖苷类抗生素：链霉素、卡那霉素、庆大霉素、阿米卡星、新霉素、妥布霉素；大环内酯类抗生素：红霉素、螺旋霉素、竹桃霉素；其他类抗生素：半合成青霉素如氨苄西林和阿莫西林、氯霉素、甲砜霉素、灰黄霉素、两性霉素 B、制霉菌素、新生霉素、杆菌肽（bacitracin）等（见抗生素）。

近 10 多年来，涌现出一类化学合成的新型抗感染药物——氟喹诺酮类（fluoroquinolones）。喹诺酮类的第一、二、三代产品，在国外兽医界应用很广。第三代氟喹诺酮类药物不仅对革兰氏阳性菌的作用大大超过老品种，而且对绝大多数革兰氏阴性菌包括绿脓杆菌及一些多重耐药菌的抗菌活性明显超过目前临床上应用的许多抗感染药物，达到或超过第三、四代头孢菌素的抗菌活性。因氟喹酮类药物对许多已产生耐药的菌株有显著的抗菌活性，且与其他抗菌素大多无交叉耐药性，故对严重感染的治疗有十分重要的意义。氟喹诺酮类药物从抗菌谱、药代动力学性质、临床疗效和不良反应等综合评价，其特点是广谱、高效、低毒、吸收好、分布广、口服和注射均宜。

第三代氟喹诺酮类至今筛选过的化合物约有 500 多种，各国仍在大力研究与开发这类产品。中国投产上市的品种有：诺氟沙星、依诺沙星、培氟沙星、氧氟沙星、环丙沙星和洛美沙星。这些产品国外多有兽用品（如诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星）。中国近年也将诺氟沙星及其盐类和环丙沙星的盐酸盐、乳酸盐开发成兽药。国外一方面加速把这类新产品转化为兽药，一方面研究与开发新的喹诺酮类专用兽药，如 binfloxacin [108437-28-1]、danofloxacin [119478-55-6]、ibafloxacin [91618-36-9]、sarafloxacin [98105-99-8]、恩氟沙星（恩诺沙星，enrofloxacin）[93106-60-6]。它们的基本化学结构相似，属于基团修饰的仿制化合物。中国已研制成恩氟沙星并投产上市。

抗药性的发展和肉食品中残留量的问题，使人们对人用抗生素作为兽用药产生忧虑。为避免这种困境，最好的办法是发展兽医专用抗生素。下面的六个药物最为突出：Upjohn 公司的头孢噻夫（ceftiofur）、Elanco 公司的替米考星（tilmicosin）、Pfizer 公司的 danofloxacin、Schering公司的氟苯尼考（florfenicol）、Bayer 公司的恩氟沙星（恩诺沙星）和 Pitman-Moore（更名为 Mallindkrodt）的 zaquilan。

zaquilan 为一复方制剂，含有两种活性成分，一为巴喹普林（baquiloprim）[102280-35-3] 即 Wellcome Foundation 公司的强效嘧啶类抗菌药，另一为磺胺二甲嘧啶[18]。1991 年于英国上市，1992 年又在比利时、新西兰、爱尔兰等国上市。剂型有 20% 的注射液和大药丸（15g 为二日效，30g 为四日效）。zaquilan 抗菌谱广，半衰期长（10h），治疗猪肺炎、呼吸道感染、胃肠炎。对乳腺炎-子

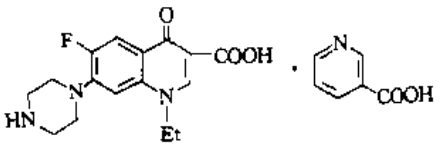
宫炎-乳泌缺乏100%有效，对胸膜肺炎高效。本品对牛、猪各年龄段均可应用（不用于初生牛犊）。奶牛停药4天后奶可供食用，猪牛屠宰前停药28天。

20多个公司已开发成以及开发中的新兽用抗菌药，既有治疗用的也有饲料添加药物，品种有30来个[17]，例如：巴喹普林（baquiloprim）、头孢维曲（cefivitril）、头孢哌酮（cefoperazone）、头孢噻夫（ceftiofur）、环丙沙星（ciprofloxacin）、依罗霉素（efrotomycin）、恩诺沙星（enrofloxacin）、氟苯尼考（florfenicol）莫匹罗星（mupirocin）、帕地霉素（paldimycin）、吡利霉素（pirlimycin）、替米考星（timicosin）等。

这些品种并非全是兽医专用抗菌药，例如头孢哌酮、环丙沙星、莫匹罗星等是人兽共用的。下面是几个兽医专用的新抗感染药物。

2.1. 诺氟沙星烟酸盐

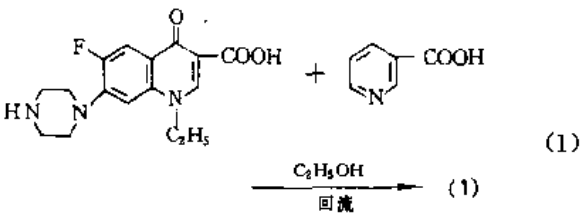
诺氟沙星烟酸盐（norfloxacin nicotinate）[118803-81-9][16,18]（1），$C_{16}H_{18}FN_3O_3 \cdot C_6H_5NO_2$，分子量442.45。商品名QuinAbic。



（1）

合成路线如式（1）所示。

以色列Abic公司筛选了一系列诺氟沙星的盐类，经综合评价选用了它的烟酸盐。1990年批准上市，目前有注射剂、散剂、片剂。本品水溶解度大（25%），在水中较稳定，对禽类、哺乳动物、鱼类的毒性很低，能从肠道



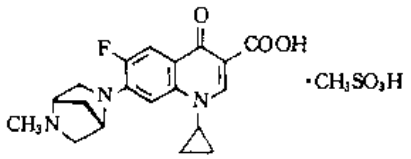
（1）

迅速吸收，在组织和器官中分布良好。本品对革兰氏阳性菌和阴性菌的抑制作用强，防治禽类、牛犊、仔猪和鱼的感染病，疗效显著。

由于其制法特别简单，中国已有多家兽药厂生产。目前还有厂家把它制成醋酸盐、乳酸盐、盐酸盐，但均为制剂调配，未制备出纯的复合物。

2.2. 达诺氟沙星甲磺酸盐

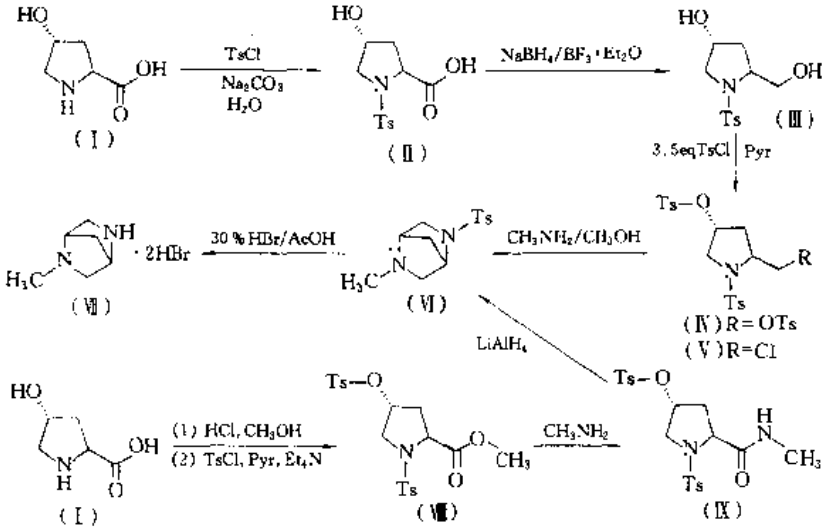
达诺氟沙星甲磺酸盐（danofloxacin mesylate）[119478-55-6]　[112398-08-0游离碱][19~22]（2），$C_{19}H_{20}FN_3O_3 \cdot CH_4O_3S$，分子量453.49。商品名Advocin。



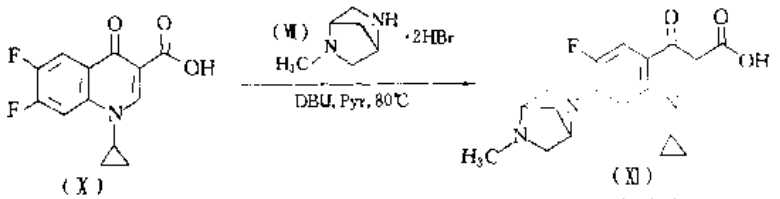
（2）

合成路线[21~23]如式（2a）和（2b）所示。

本品为Pfizer公司创制，1990年在巴西、墨西哥投放市场，现至少有25个国家批准上市。该公司1993年又把它开发成饲料添加剂用药。本品对猪、牛和禽类的呼吸道病原体高度敏感，肌注或皮下给药，这两种途径的药物



（2a）



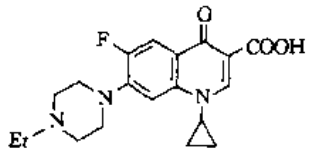
(2b)

$\xrightarrow[\text{乙醇}]{CH_3SO_3H}$ (2)

吸收都很完全，而且吸收快，在 1h 内达血药浓度峰值。药物在血浆中的浓度和在肺中的浓度超过大多数病原体的 MIC_{90}值，在气管粘膜中可维持 8～12h。对肺炎的治愈率与治疗动物的平均增重大大超过土霉素与增效磺胺的对照治疗组。上市的有注射剂和可溶性粉剂。一般肌注 1.25～1.3 mg/kg。

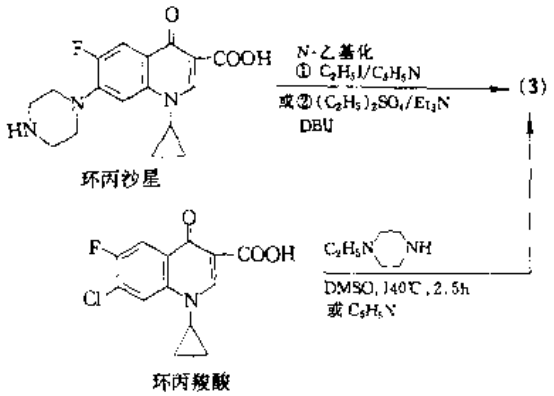
2.3. 恩氟沙星

恩氟沙星 (enrofloxacin) [93106-60-6][20,24,25] (3)，$C_{19}H_{22}FN_3O_3$，分子量为 359.40。商品名 Baytril。



(3)

合成路线[26～28]如式 (3) 所示。

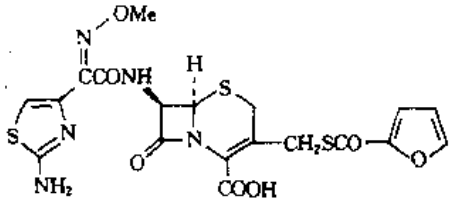


(3)

本品是 Bayer 公司创制的，1989 年首先在加拿大批准上市，现上市国家多于 25 个，是美国批准的第一个兽医专用的氟喹诺酮类药物。本品治疗呼吸道、泌尿道、胃肠道以及皮肤感染等都高度有效，对鸡支原体病有特效。经口或不经口给药其血药浓度基本相同，口服或肌注 0.5～1h 药物便均匀分布各组织。本品可用于仔猪、牛犊、禽类、狗、猫、兔、鱼等多种动物。本品还可作为预防猪胸膜肺炎的饲料添加药，以 150mg/kg 饲喂 7 天，可取得十分满意的预防效果，兔以 50mg/L 饮水给药 5 天，鸡以 100mg/L 饮水给药 10 天，对出血性败血病(巴斯德氏杆菌感染)和鸡沙门氏菌病的预防效果满意。本品现有 5 种配方制剂：两种口服液——0.5%和 2.5%；两种注射液——2.5%和 10%；片剂为 15mg/片。口服液主要供禽类饮水用，2.5%注射液供狗、猫、牛犊用，10%注射液供猪、牛用。静注推荐剂量为 2.5～5mg/kg，一般症状消失之后最好再注射 2～3 次。有报道皮下注射 5mg/kg治疗牛的边虫病 (anaplasmasis) 亦很有效。

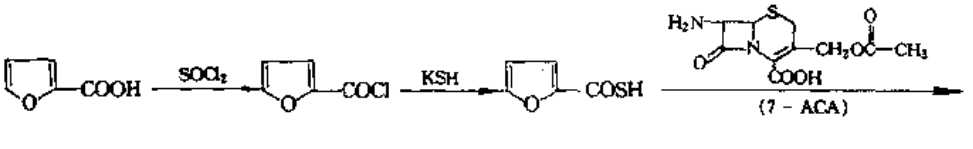
2.4. 头孢噻夫

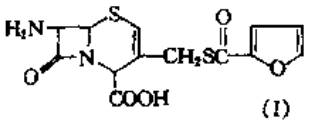
头孢噻夫 (ceftiofur) [80370-57-6][29,30] (4)，$C_{19}H_{17}N_5O_7S_3$，分子量为 523.55。商品名 Naxcel，Excene。



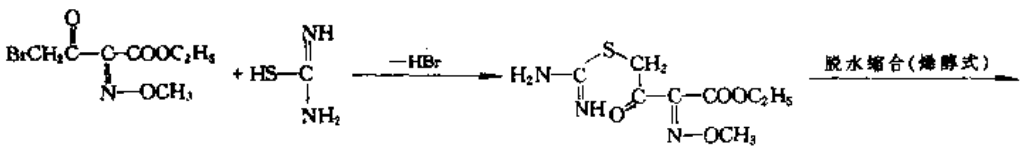
(4)

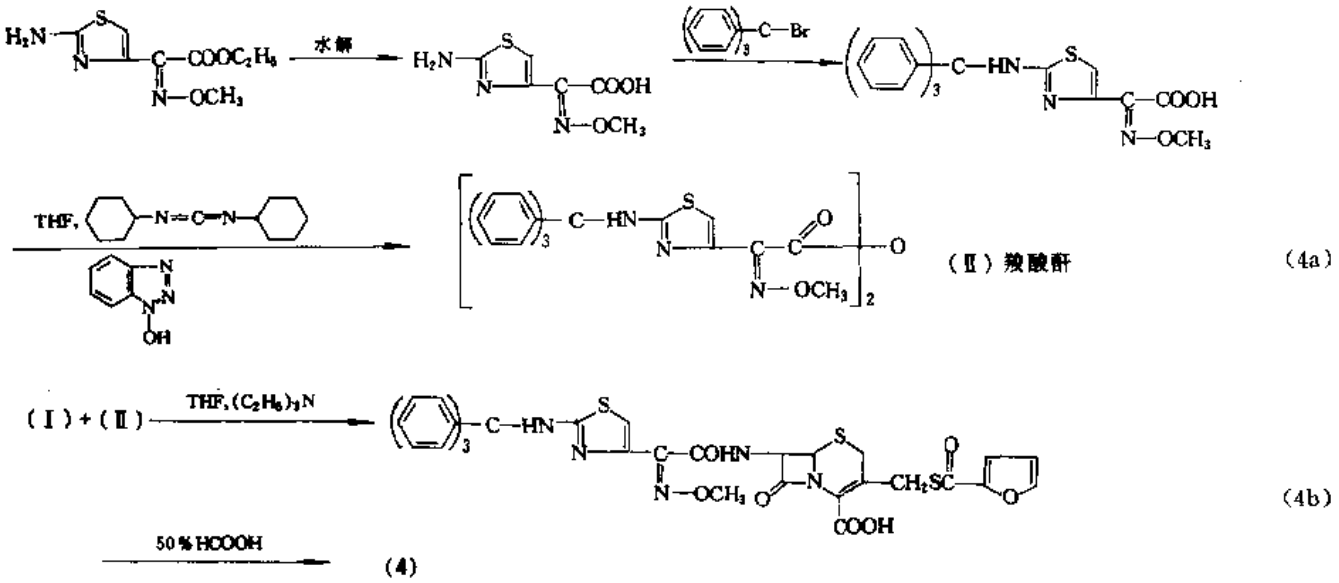
合成路线[31～32]如式 (4a)、(4b) 所示。





(Ⅰ)

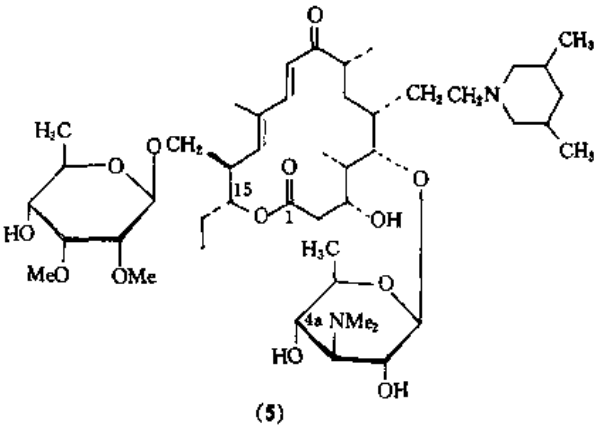




本品为 Upjohn 公司创制的兽医专用新头孢菌素。1988 年先后在美国、加拿大和荷兰上市，随后上市国家越来越多。本品治疗多种感染性疾病确有高效，特别对牛的败血病 (shipping fever) 与乳腺炎的治疗，其效果令人振奋。美国 1991 年初批准用于授乳牛，不须弃奶，无停药期，因而市场大为扩展。据报道本品价格相当于四环素，剂量小而长效。经欧洲多个国家试验，它比常用抗生素的治愈率高，动物恢复快，增重多，又无停药期，所以成为可供奶牛注射用的销售额最大的头孢菌素类药物。常用注射量为 1.1～2.2mg/kg。本品在猪、禽和宠爱动物的应用上日渐广泛。

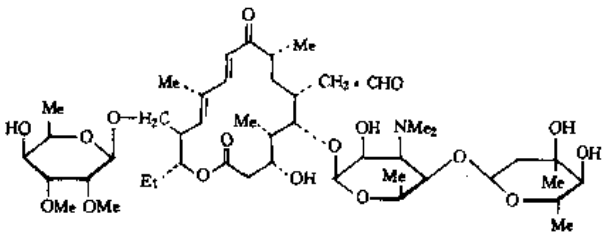
2.5. 替米考星

替米考星 (tilmicosin) [108050-54-0][33,34] (5)，$C_{46}H_{80}N_2O_{13}$，分子量 869.14。商品名 Micotil。



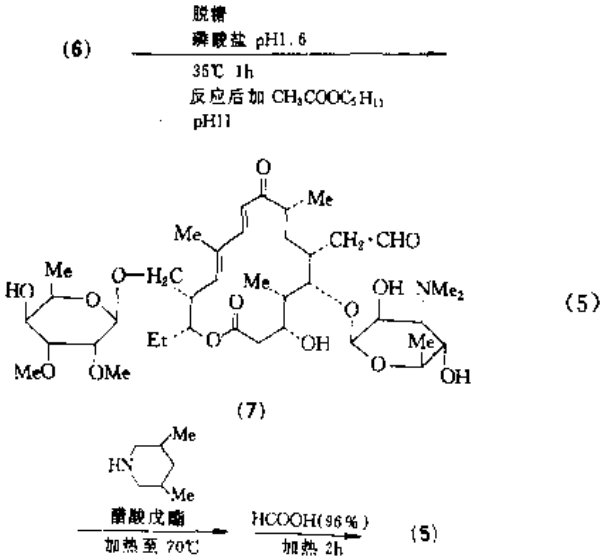
(5)

本品由泰洛星 (tylosin) 半合成制得。泰洛星 [1401-49-0] (6)，$C_{46}H_{77}NO_{17}$，分子量 916.1。收载于英国兽药典 (1985 版)，它由弗氏链霉菌 (*Streptomyces fradiae*) 的培养液分离获得，也可用其他方法生产。



(6)

合成路线[35～38]如式 (5) 所示。



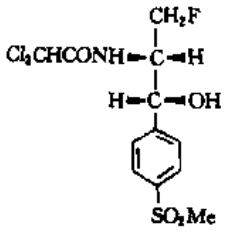
它的立体化学结构与泰洛星的相同，这两步反应未改变大环内酯的几处敏感位置的结构，例如 C-9 的羰基、糖基和内酯环均未发生变化。

本品为 Lilly 公司创制的新大环内酯类抗生素。1990 年在加拿大上市，随后在意大利、爱尔兰和南非等国上市。本品用于治疗牛的细菌性肺炎，特别治疗最常见的牛败血病。本品最重要的特点是积蓄于肺部，故在肺组织中

有高而持久的药浓。野外试验表明，本品有很好的初始反应（initial response），恢复最快，复发率很低，有时优于头孢噻夫。本品对支原体亦有高度活性。它的注射液（Micotil）含替米考星 300 mg/mL 和 25%的丙二醇。单剂注射，颈部皮下 10mg/kg，一般治疗 3～4 天（静注时牛有死亡现象）。本品禁用于授乳动物，供肉用的动物须停药 28 天。用于灵长类有死亡现象，不推荐用于马。在猪上的应用正在研究之中。

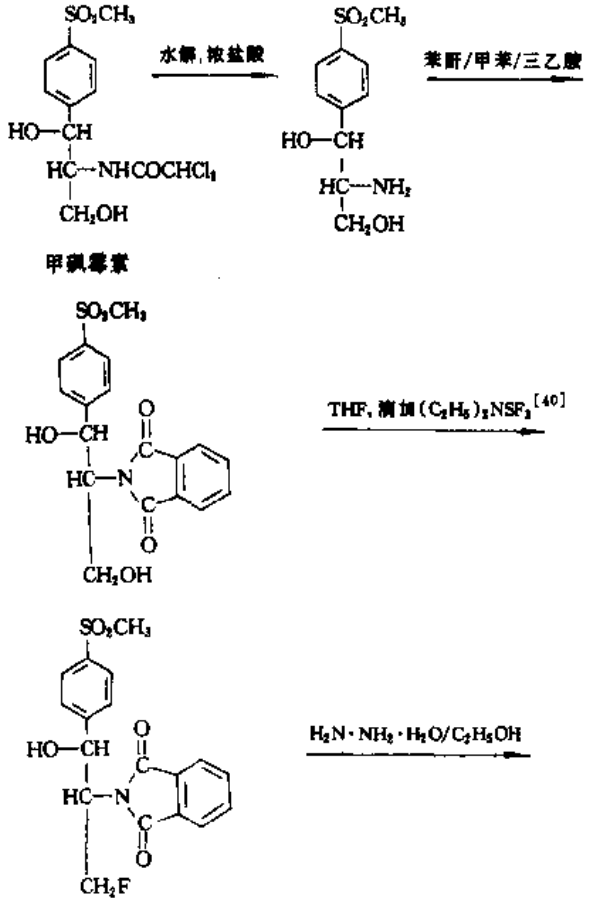
2.6. 氟苯尼考

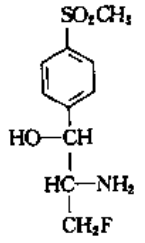
氟苯尼考（florfenicol）［76637-94-6］[35,39]（8），$C_{12}H_{14}Cl_2FNO_4S$，分子量为 358.21。商品名 Aquafen、Aquaflor。



(8)

合成路线[39]如式（6）所示。





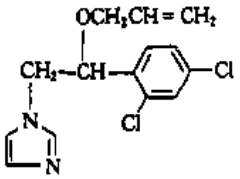
(8)　(6)

本品为 Schering-Plough 公司创制，是甲砜霉素的氟衍生物。其抗菌效力超过氯霉素和甲砜霉素。经口给药，大部分以原型经尿排出，治疗泌尿道感染效果很好。以 50mg/kg 拌入饲料预防猪的胸膜肺炎效果十分好。对甲砜霉素有抗药性的菌株，用本品治疗亦获良好疗效。

本品在日本成为领先的水产养殖业的用药，而且成为日本第二个最大销售额的动物保健品。日本已批准作为猪用的预混剂。挪威已批准本品的鱼用制剂（商品有：Aquaflor premix 和 Floraqpharm medicine pellets）用于治疗鲑鱼的疖病（furunculosis），停药期规定为 40d，不分别水温。本品在美国和欧洲已提出申请用于各种水生动物和肉食动物[41,42]。

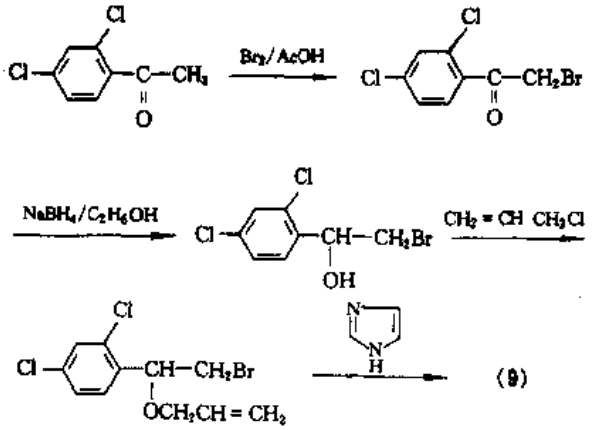
2.7. 恩康唑

恩康唑（enilconazole）［35554-44-0］（9），$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$，分子量为 297.17。商品名 Clinafarm。



(9)

合成路线[43]如式（7）所示。



(9)　(7)

本品为 Janssen Pharmaceutica 公司创制的兽用及农用抗真菌药[44,45]。已在法国、比利时、荷兰、德国等国上市。主要用作禽舍消毒剂，美国批准用于消毒卵和小鸡周转室。以 1.5g/10m² 喷鸡舍地面可有效预防爆发烟曲霉菌病及其他真菌病。也用于治疗牛的发癣菌病。

关于其他抗真菌药物，大多与人用的品种相同，如克霉唑、灰黄霉素、制霉菌素、酮康唑、益康唑、咪康唑以

及更新的氟康唑（fluconazole），都可见到许多兽医临床应用报道。

3. 抗寄生虫药物

寄生虫病是畜禽的常见病多发病，尽管现有不少广谱高效驱虫药，但防治不力，许多寄生虫病还在威胁着人畜的健康，尤其在经济落后的地区，情况更为严重。全世界至少每年有15亿头家畜（占家畜总数的1/3以上）因蠕虫病经济损失在100亿美元以上，中国每年有数百万头牲畜死于寄生虫病[46]。鸡球虫病一旦爆发流行，往往使养鸡场全群覆没，蠕虫病和球虫病对高度密集饲养业的危害很大。

严重危害人畜的共患寄生虫病有40多种，常见的有血吸虫病、华支睾吸虫病、并殖吸虫病、姜片虫病、旋毛虫病、棘球蚴病、弓形虫病、利什曼原虫病等。不论是土源性寄生虫还是生物源性寄生虫，多呈慢性侵袭，往往不易引起重视，致使亚临床感染的患畜饲料转化率降低，生产能力大为下降，造成巨大的经济损失。因此，抗寄生虫病药物在世界动物保健品市场中占有十分重要的地位，而且应用范围广，需求量大，约占动物保健品与营养品市场的22%，近几年抗寄生虫药物仍保持增长的势头。据国外预测到本世纪末，世界抗寄生虫药物的销售额可达22.5亿美元，居动物保健品的第二位[47]。世界一些大公司正在加紧开发新品种和新制剂。

自1962年噻苯咪唑（tiabendazole），1966年四米唑（tetramisole）问世以来，抗寄生虫药物发展十分迅速，出现了许多高效、广谱、低毒、剂量小的优良药物，尤以苯并咪唑类品种为最多，应用最广。吡喹酮（praziquantel）的问世不仅治疗日本血吸虫病有了安全有效的药，而且对困扰医生多年的脑包虫及其他囊虫病也有了较为满意的治疗药物，阿苯达唑（albendazole）的上市更使药物治疗囊虫病的水平大为提高。

当今国内外广泛应用的抗蠕虫药物品种很多，如丙硫咪唑（即阿苯达唑）、甲苯咪唑、丙氧咪唑、苯硫咪唑及其亚砜——奥芬达唑（oxfendazole）、噻苯咪唑、左旋咪唑、噻嘧啶、莫仑太、奥克太尔、吡喹酮、氯硝柳胺等等都是人兽共用的广谱、高效、低毒的抗蠕虫原料药，其中的绝大多数中国都已有生产。

目前在市场上占优势的抗寄生虫药物有：

（1）驱虫药　左旋咪唑、苯并咪唑类、伊维菌素的各种制剂以及阿维菌素（avermectin）的第二代产品，如moxidectin、doramectin、abamectin等；

（2）杀虫药　有机磷酸酯类、拟除虫菊酯类（pyrethroids）；

（3）抗球虫药　化学合成新药如地克珠利、离子载体类（ionophores）抗生素。

大多数较老药物的市场份额被新的高效的药物所侵占，例如，伊维菌素占去了苯并咪唑类的许多市场；拟除虫菊酯类占去了有机磷酸酯类的许多市场，而最为突出的是离子载体类抗球虫药约占去抗球虫药物市场的75%～80%[48,49]。

伊维菌素的出现并成功地开发成多种剂型，以极小的剂量就有抗内外寄生虫的优良效果，因而把抗寄生虫药物的发展推向了更高的层次。尔后美国氰胺公司开发成功的moxidectin [113507-06-5]、Pfizer公司开发成功的doramectin以及Janssen/MSD公司开发成功的abamectin于1994年均投放市场，参与市场的激烈竞争[50]。

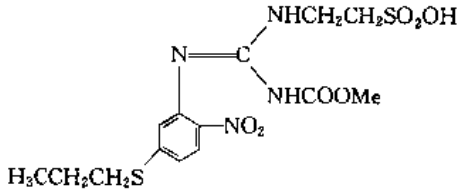
抗寄生虫药物的理想要求是：①高效、广谱（抗内外寄生虫）、低毒、剂量小，且不易出现寄生虫的抗药性问题；②对肉食动物无停药期（nil withdrawal periods）；③奶中蛋中无残留，可用于奶牛和产卵鸡。伊维菌素、Moxidectin等已接近这些要求，所以受到广大用户的欢迎。

由于新兽药开发费用昂贵和注册手续繁难，许多制药大公司充分利用现有药物组成复方，一方面解决寄生虫的抗药性问题，一方面发挥各个药物的优势而使驱虫谱更广[49,51,52]。例如，吡喹酮-左旋咪唑；吡喹酮-非班太尔；奥芬达唑-左旋咪唑；伊维菌素-氯舒隆；伊维菌素-噻嘧啶；莫仑太尔-非班太尔；三氯苯达唑-左旋咪唑等。

尽管开发新的驱虫药费用昂贵，步伐放慢，近年仍有一些新的抗寄生虫药物上市，而且市场状况良好。下面介绍几个较新的抗寄生虫药物。

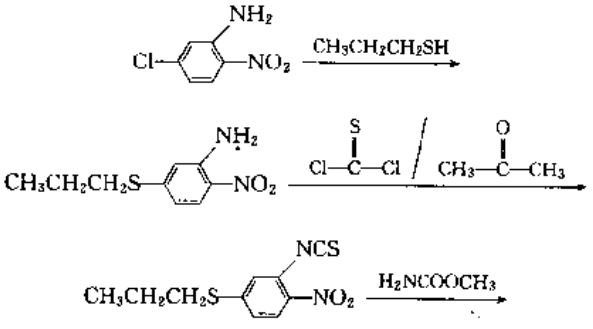
3.1. 奈托比胺

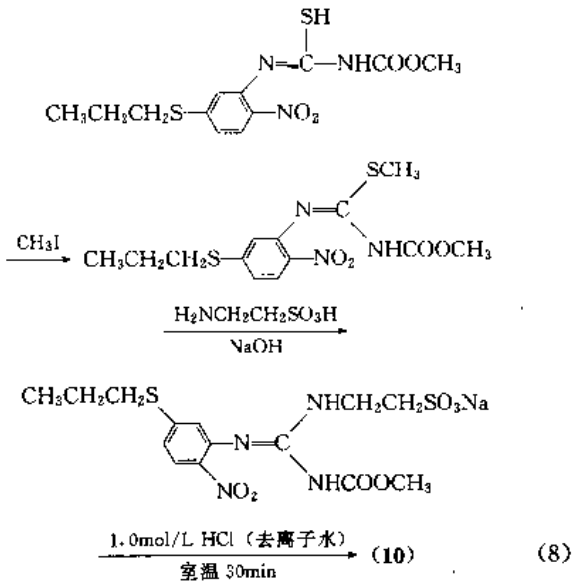
奈托比胺（netobimin）[88255-01-0]　(**10**)，$C_{14}H_{20}N_4O_7S_2$，分子量为420.46。商品名Hapadex。



(**10**)

合成路线[53]如式（8）所示。

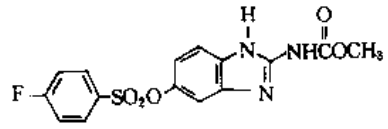




本品为 Schering-Plough 公司创制的广谱驱虫药[53~56]。化学结构属于硝基苯胍类，目前上市的国家至少有 16 个。本品在体内代谢而环合成丙硫咪唑，进而丙硫基氧化成亚砜，所以实际上是丙硫咪唑的前体药。本品的驱虫谱与丙硫咪唑类似，具有抗线虫、吸虫、绦虫及绦蚴的作用。它的水溶性好，生物利用度高，可经口或不经口给药，也可作饲料添加药物。口投常用剂量为 7.5～12.5mg/kg，驱吸虫、绦虫时剂量稍大些（20mg/kg）。

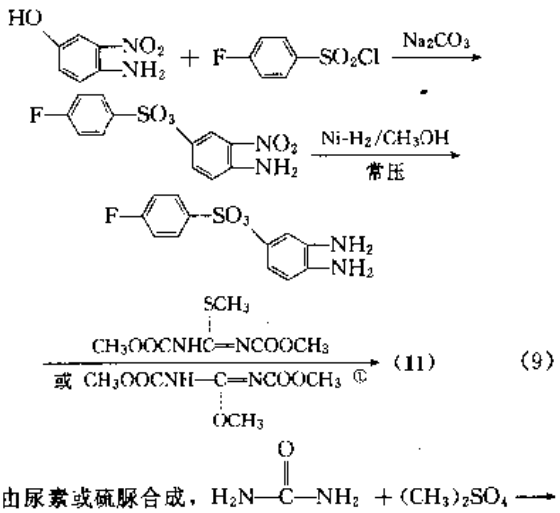
3.2. 鲁苯达唑

鲁苯达唑（luxabendazole）［90509-02-07］（**11**），$C_{15}H_{12}FN_3O_5S$，分子量为 365.34。

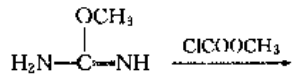


（**11**）

合成路线[57]如式（9）所示。



①由尿素或硫脲合成，$H_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow$



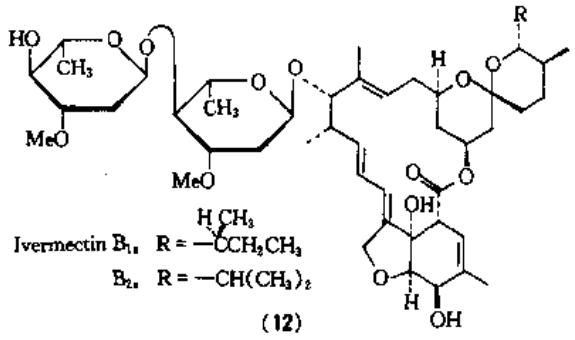
苯并咪唑类都用。

本品为 Hoechst 公司所创制，是苯并咪唑类的一个新品种，目前尚未见上市报道，据公司声称，本品是苯并咪唑类中活性谱最广的（包括肝吸虫和矛形腔吸虫），正在多种动物扩大临床试验中，预期将与奈托比胺竞争市场[49]。

3.3. 伊维菌素

伊维菌素（ivermectin）［70288-86-7］（**12**），B_{1a}为 $C_{48}H_{74}O_{14}$，分子量 875.10，B_{1b}为 $C_{47}H_{72}O_{14}$，分子量 861.08。商品名有：Ivomec、Heartgard、Eqvalan、Mectizan、Oramec 等。

由链霉菌（*Streptomyces avermetilis*）产生的阿维菌素（avermectin），经氢化 22、23 位，得 80%多的 B_{1a}［70161-11-4］和少于 20%的 B_{1b}［70209-81-3］组成的混合物，命名为 ivermectin。



（**12**）

本品是美国和日本的 Merck 公司共同创制的。1981 年已在法国、英国、巴西等国作为驱虫药应用，目前行销全世界。MSD AGVET 公司开发了多种剂型[56,58,59]，以满足各种动物各种情况下的用药需求。本品驱虫谱广，对马牛猪羊狗猫鸡等的寄生线虫几乎都有驱杀作用，但对肝吸虫无效，亦无抗菌和抗原虫活性。单次投药就有高效，安全性高（毒性剂量为 2.5～5mg/kg，治疗剂量一般为 0.2mg/kg）。本品为脂溶性，易被肠道吸收，因能透入粘膜和肌肉，故对肌肉、粘膜、皮下的寄生虫亦有很高驱杀效果，给药一次不但对消化道线虫能彻底清除而且对肺丝虫、犬恶丝虫、皮蝇蛆、痒螨、虱等也有高度杀灭作用。

当前最受牧场主欢迎的是本品的浇淋剂（pour-on）和缓释大药丸（bolus）。浇淋剂 1989 年首先在新西兰上市，1990 年初在美国上市，现至少在 11 个国家上市。浇淋剂的使用简便易行，不强迫惊扰动物，又能延长控制感染的时间，特别是防护体外寄生虫的骚扰，其持效时间远远大于其他给药途径，浇淋剂的安全限度很宽，超过剂量 10 倍仍很安全。国外专门设计了一种给药的装置，商品

名"Dial-a dose cap"，按动物体重计算所需之剂量浇淋十分方便。浇淋剂用0.5mg/kg（注射剂用0.2mg/kg），剂量虽大，但因有许多优点，牧场主乐于接受。浇淋剂每年用2～3次，牛体即可免受多种昆虫的侵袭。浇淋剂同时对驱胃肠道线虫、肺丝虫和注射剂同样高效。杀皮蝇蛹、虱、皮肤疥螨都100%有效。

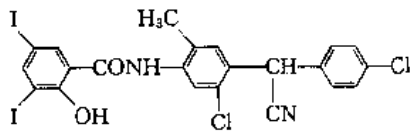
本品的缓释大药丸是MSD AGVET公司采用Alza公司的瘤胃缓释丸技术（ruminat bolus technology）而开发成功的长效达4个月的大药丸。1990年上市之后，当年销售额即达2500万美元，1992年达1亿美元，足见这种剂型的市场前景广阔。1994年又开发成猪用预混剂（Ivomec premix）。

伊维菌素的开发成功，给MSD AGVET公司带来巨大经济效益，因而几家大型制药公司竞相开发阿维菌素的第二代产品。美国氰胺公司研制的moxidectin（商品名有Cydectin，Moxidec等）[113507-06-5]，其作用与用途与伊维菌素基本相同，对马牛猪狗猫等动物都可应用[60,61]，截至1994年已开发出的剂型有：口服制剂（如片剂、马用的口服凝胶剂）、注射剂、浇淋剂。市场占有虽迅速扩大，但目前仍赶不上伊维菌素的一系列剂型产品。辉瑞公司的doramectin（商品名Dectomax）也是阿维菌素的第二代产品，1993年在巴西举行的寄生虫学专家会议指出，doramectin在世界范围内经2000多头牛的野外试验，其主要的特点是驱虫谱广而长效，对伊维菌素已有抗药性的寄生虫亦有高效[62]，已在巴西，智利等国获批准上市。

中国生产的阿维菌素及其注射剂（1%）和粉剂（1%、2%），1994年农业部批准为国家级新兽药。

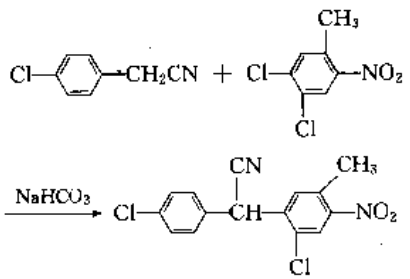
3.4. 氯生太尔

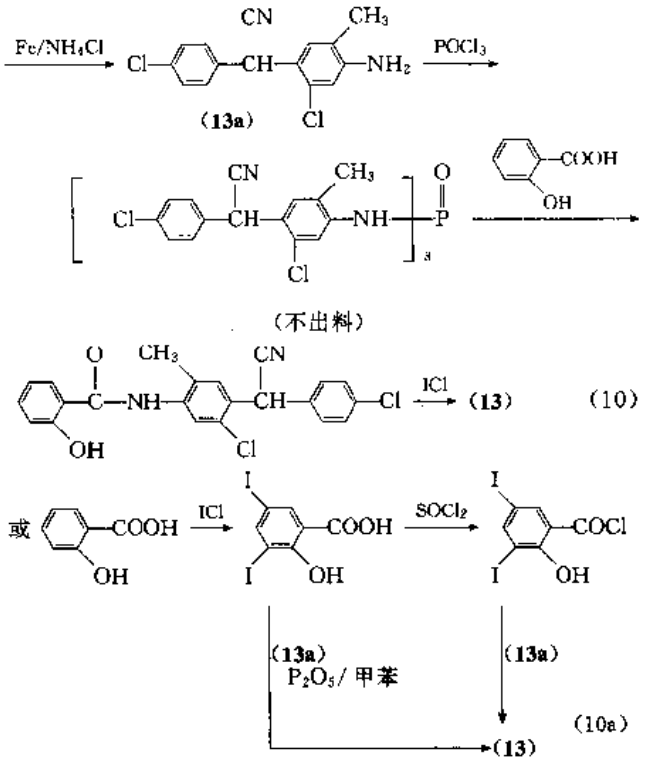
氯生太尔（氯氰碘柳胺）（closantel）[57808-65-8][63～65]（**13**），$C_{22}H_{14}Cl_2I_2N_2O_2$，分子量663.08。商品名Flukiver。



（**13**）

合成路线[66～68]如式（10）所示。



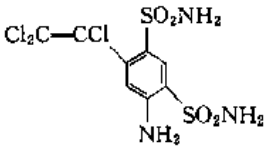


本品为Janssen公司所创制，是一个广谱驱线虫、吸虫药。后来发现对节肢动物幼虫和卵也有很强的杀灭和抑制作用，对牛皮蝇蛹、马胃蝇蛹、羊鼻蝇蛹都有高度的杀灭效果。注射用2.5～5mg/kg，口投用5～10mg/kg即能达100%的杀灭效果。对人的皮蝇蛹以5mg/kg口服，杀虫率为95%，以10mg/kg则可达100%。常用其钠盐二水合物（$C_{22}H_{13}Cl_2I_2N_2NaO_2 \cdot 2H_2O$）。制剂有注射剂、悬浮液及大药丸。

中国江苏常州动物药品厂已研制成功。

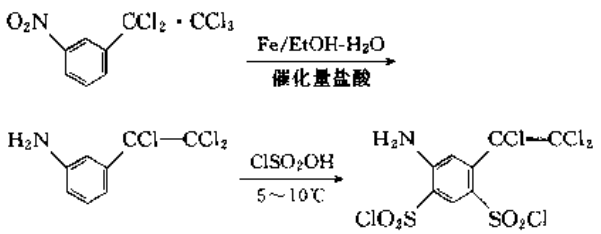
3.5. 氯舒隆

氯舒隆（clorsulon） [60200-06-8][69,70]（**14**），$C_8H_8Cl_3N_3O_4S_2$，分子量380.69。商品名Cusatrem。



（**14**）

合成路线[71,72]如式（11）所示。



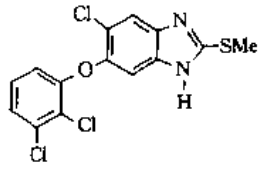


(11)

本品为 Merck 公司所创制，于 1984 年上市，系磺酰胺类抗吸虫药物中作用最强的一种，主要用于防治牛肝片吸虫病。对 8 周龄幼虫以 4mg/kg 口投，驱虫率为 97%，本品对大片吸虫、前后盘吸虫需 7mg/kg。本品与伊维菌素组成复方，其商品名 Ivomec-F，可增加驱肝片吸虫的作用，可歼除线虫、肝吸虫及体外寄生虫。

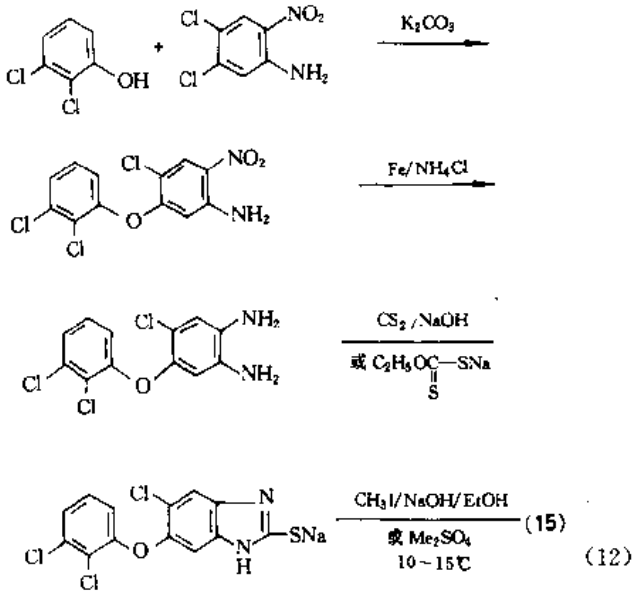
3.6. 三氯苯达唑

三氯苯达唑（triclabendazole）[68786-66-3][69,73,74]（**15**），$C_{14}H_9Cl_3N_2OS$，分子量 359.66。商品名 Fasinex。



(15)

合成路线[75]如式（12）所示。

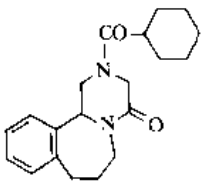


(12)

本品 Ciba-Geigy 公司所创制，1984 年上市。本品对牛羊肝片吸虫的成虫、幼虫均显高度驱虫活性，口服安全，耐受性良好，是当前防治牛羊肝片吸虫的首选药物。中国内蒙等地进行的大量驱肝片吸虫试验（名称为肝蛭净），证明效果可靠。剂量：牛以 12mg/kg 口投，羊以 5～10mg/kg 口投。本品现已发展为饲料添加驱虫药，用含本品 3%的饲料给药，平均虫卵减少率为 97%。停药期为 10 天。

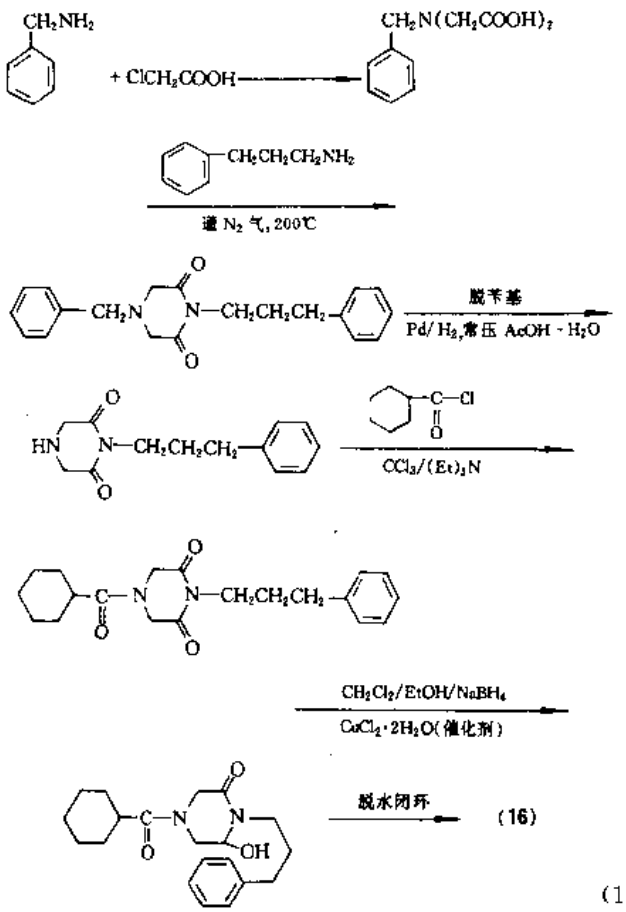
3.7. 依西太尔

依西太尔（epsiprantel）[98123-83-2][76,77]（**16**），$C_{20}H_{26}N_2O_2$，分子量 326.44。商品名 Cestex。



(16)

合成路线[78]如式（13）所示。

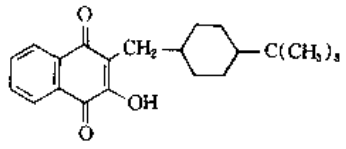


(13)

本品为 Smith Kline/Beecham 公司创制的新驱绦虫药，其结构与吡喹酮的结构相似，只是多一个碳原子而构成 pyrazinobenzazepine 环。主要用于驱猫狗的各种绦虫，以 7～7.5mg/kg 单剂口投，对猫狗的多种绦虫驱虫率都可达 100%。经对成年、青年猫狗的毒性、耐量及重复剂量试验，证明本品安全限度宽，但小于 7 周龄的小狗、小猫一般不宜使用。猫狗绦虫病对人的危害很大，如棘球蚴病。国外养宠爱动物的人很多，故对专用的猫狗驱绦虫药物相当重视。

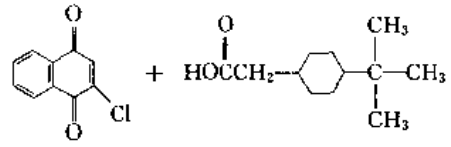
3.8. 布帕伐醌

布帕伐醌（buparvaquone）[88426-33-9][79,80]（**17**），$C_{21}H_{26}O_3$，分子量 326.44。商品名 Butalex。

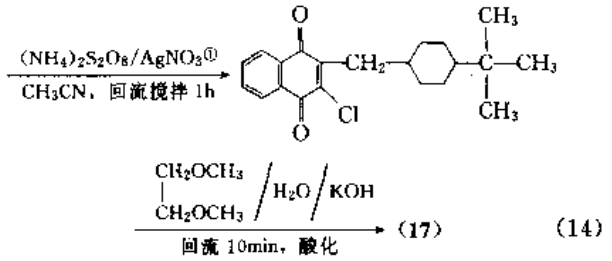


(17)

合成路线[81]如式（14）所示。



2-氯-1,4-萘醌 [1010-60-2]　　4-叔丁基环己基乙酸 [33210-23-4]



①过硫酸铵作为氧化剂脱羧，$AgNO_3$ 为偶合催化剂。

本品为 Coopers Pitman-Moore 公司所创制，是泰累尔梨浆虫病（theileriasis）最好的治疗药物；它是由一系列萘醌衍生物筛选出来的，其各方面的优点超过了该公司 1984 年以前推出的美洛酮（menoctone）[14561-42-3] 和帕伐醌（parvaquone）[4042-30-2]。泰累尔梨浆虫病是兽医界多年来的一大难治之症，一般未治疗的患牛100%死亡。通常治疗这种病多用抗生素、抗疟药和铁补剂的综合长疗程，治愈率不到 40%，这种疗法恢复的牛，其产奶量、增重、饲料转化率也均降低，役牛的役力也大为下降。

Butalex 1991 年首先在津巴布韦获准上市，现已在东非、土耳其、印度等国获得批准。本品以 2.5mg/kg 肌肉注射，对泰累尔梨浆虫属有迅速杀灭能力，并能激发动物的免疫系统功能，随之巩固其免疫力。从 15 个国家所进行的野外试验，包括 4000 多头牛的结果表明，注射本品 1～2 剂，治疗患牛的恢复率平均为 92%，若能早期治疗辅以良好的兽医护理，恢复率接近 100%。布帕伐醌对动物和人的毒性很低，奶牛停药 48h 后奶即可食用，屠宰上市则须停药 42 天。

这类药物中的阿托伐醌（atovaquone）[商品名为 Mepron（Wellcome 公司）] 于 1992 年上市，治疗艾滋病人的卡氏肺囊虫病（PCP），疗效满意。有报道试治弓形虫病和疟疾也有良好的效果。

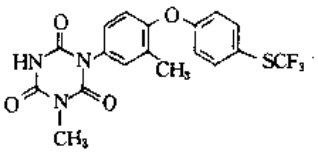
抗球虫药的品种很多，常用的约 20 来种，详见表 4。球虫对化学合成药物易产生耐药性，近年推荐轮换式或穿梭式给药方案，以推迟或减少耐药株的出现，这样就使老的抗球虫药物市场复活。自 1971 年以来聚醚类离子载体（ionophores）抗球虫药发展很快，国际上抗球虫新药大多是这类抗生素，其作用机理属于生物物理学的干扰离子的正常平衡，不易出现耐药株，故受到各国重视。这类抗球虫药兼有促生长作用，主要通过饲料添加使用，但安全限度窄，应用时必须注意。近年上市的化学合成药——托三嗪（toltrazuril）与地克珠利（diclazuril）特别引人注目。

表 4　目前常用的抗球虫药

硝氯苯酰胺（alkomide）	马度米星（maduramicin）
安普罗铵（安丙林）（amprolium）	莫能星（monensin）
阿普西特（arprinocid）	甲基沙利霉素（narasin）
丁喹酯（buquinolate）	奈喹酯（nequinate）
氯吡多（clopidol）	硝米特（nitromide）
地考喹酯（decoquinate）	罗贝胍（氯苯胍）（robenidine）
二硝托胺（dinitolmide）	沙利霉素（salinomycin）
乙氧酰胺苯甲酯（ethopabate）	磺胺地索辛（sulfadimethoxine）
卤夫酮（halofuginone）	磺胺喹噁啉（sulfaquinoxaline）
拉沙洛西（lasalocid）	

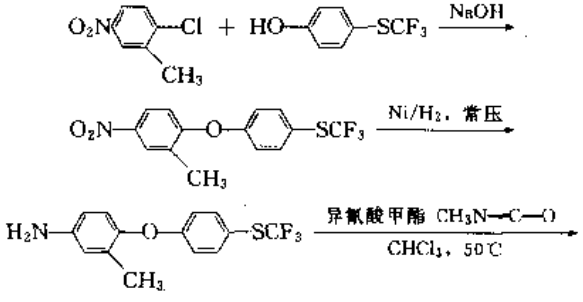
3.9. 托三嗪

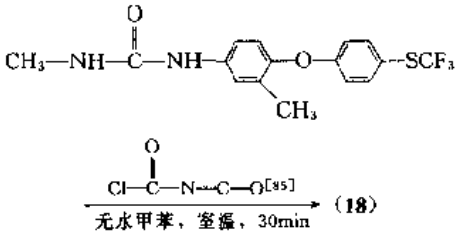
托三嗪（toltrazuril）[69004-03-1][69,82,83]（18），$C_{18}H_{14}F_3N_3O_4S$，分子量 425.38，商品名 Baycox。



(18)

合成路线[84]如式（15）所示。



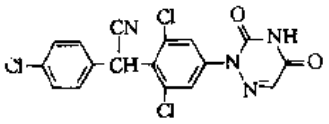


(15)

本品为 Bayer 公司所创制，系新的非离子载体类化合物。1988 年先后在法国、比利时等 10 多个国家上市。本品有促生长作用，现主要作为抗球虫药。本品对禽类（包括鹅）和哺乳动物的球虫病高度有效，在鸡的饮水中短期给予本品（10～15mg/L）防治球虫病非常有效。对犬、猪、绵羊和人的弓形体病（toxoplasmosis）亦高度有效。以 10μg/mL 杀灭鱼的原虫亦很有效，一般浸 2～4h 很安全。用 20μg/mL 本品的糖溶液能杀死寄生于蜜蜂的原虫（*Nosema* spp. *Varroa Jacobsoni*），据称这一新发现很重要，因为这些寄生原虫致蜜蜂的死亡率很高。

3.10. 地克珠利

地克珠利（diclazuril）[101831-37-2][86～89]，(**19**)，$C_{17}H_9Cl_3N_4O_2$，分子量 407.64。商品名 Clinacox。



(**19**)

合成路线[90]如式（16）所示。

本品为 Janssen 公司所创制，是一种新型高效、广谱的非离子载体类抗球虫药。1987 年首先在南非上市，1989 年意大利批准防治兔球虫病，1991 年在美国、墨西哥等国获得批准，1992 年在欧洲销售，现已在世界上 60 多个国家注册，最近在中欧、东欧、韩国、泰国、印尼、突尼斯和中国台湾注册。治疗的肉鸡超过 40 亿只[91]。

本品主要影响球虫的性发育阶段，因而能完全根除球虫。含该药 1mg/kg 的饲料对肉鸡、火鸡、野鸡和兔的各种球虫都有高度的抑制作用，显示极优的效果，无任何不良作用。对于敏感性差的球虫株，使用 5mg/kg 的饲料浓度，足以完全杀灭各种球虫。国内外的研究结果表明，本品不但剂量最小，而且其抗球虫作用超过了沙利霉素（60mg/kg）、甲基沙利霉素（80mg/kg）、拉沙洛西（100mg/kg）和马度米星（5mg/kg）。特别是它的抗球虫指数（ACI）大于未感染的对照组，说明它还有明显的增重效果。本品已通过欧洲共同体饲料添加剂法规。屠宰前至少停药 5 天。本品市场潜力极大，成为 Janssen 公司的头号产品。

用本品治疗艾滋病人的隐孢子虫性肠炎（cryptosporidial enteritis）口服 100mg，每日两次，服药 10 天，获得很好的疗效[4]，特别引人注目。

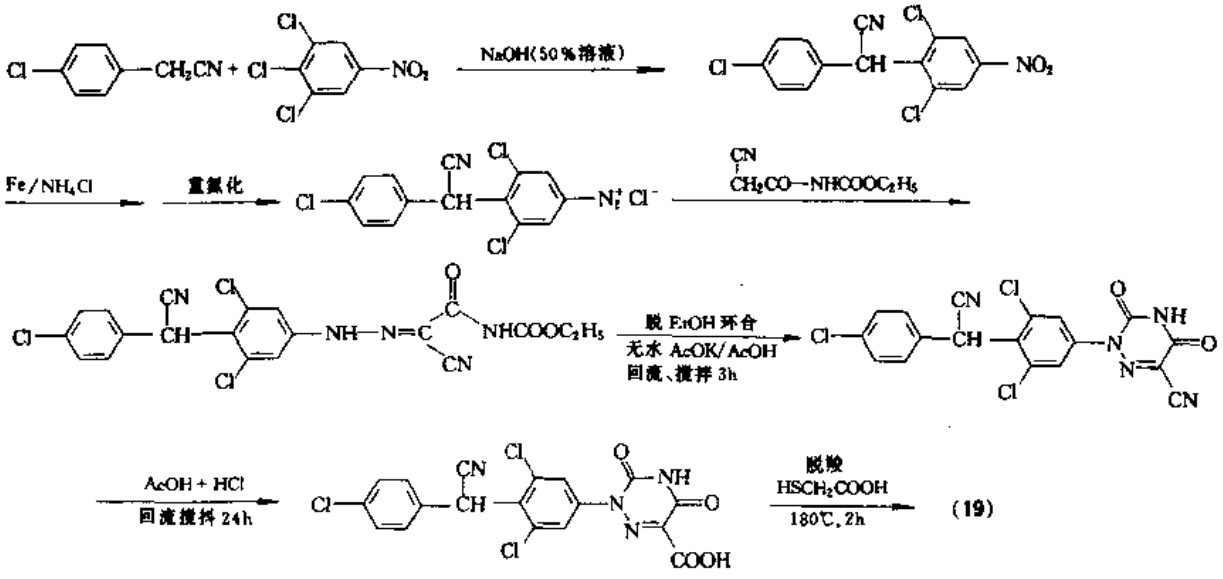
3.11. 森度米星

森度米星（semduramicin）[113378-31-7]（**20**），$C_{45}H_{76}O_{16}$，分子量 873.08，商品名 Avix。常用的钠盐 [119068-77-8]，$C_{45}H_{75}NaO_{16}$，分子量为 895.07。

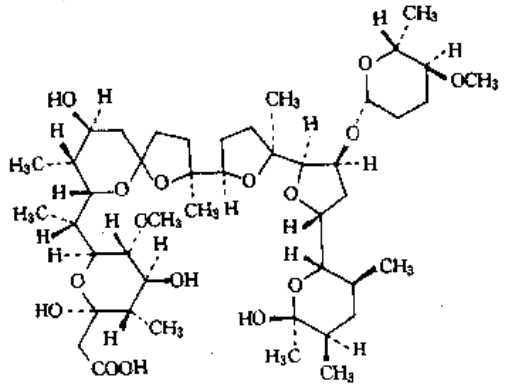
本品为 pfizer 公司创制的离子载体类抗球虫药，是沙利霉素的后备产品，已在 24 个国家申请注册。1994 年日本 MAFF 选定，1995 年上市。预期 1996 年完成全世界范围的投放，将主要用于防治猪、牛的球虫病[79,80,92,93]。

据报道，中国研制的南昌霉素 A 亦属于离子载体类，对人工感染柔嫩艾美尔球虫的鸡，进行含药20mg/kg 饲料经笼饲和舍饲试验，证明安全有效。

在世界禽类生产中球虫病是造成最大经济损失的原因之一（居各种病毒疾病之后的第 4 位）。全世界由于禽



(16)



(20)

类球虫病每年经济损失约8亿美元，牛球虫病的世界经济损失约7亿美元，亚临床感染所造成生产能力下降的损失难以估计[43]。

4. 杀畜禽体外寄生虫药物[94,95]

动物的体外寄生虫种类繁多，习性各异，常见传播疾病的昆虫（吸血的骚扰性昆虫）有虱、蚤、蜱、螨、蚊、蝇、虻、蚋等。蝇蛆病、疥癣病、锥虫病、焦虫病等是外寄生虫所致的常见的重要疾病。杀外寄生虫药(ectoparasiticides)主要有：有机磷酸酯类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类(pyrethroids)。由于拟除虫菊酯类具有杀虫谱广、高效、速效、安全、对环境污染轻微等优点，近年发展十分迅速。据1990年报道，在美国和欧洲市场的销售额约为6200万美元，约占全世界兽用杀外寄生虫总额的25%，世界需求量估计每年递增25%[94]。

拟除虫菊酯类主要品种约30来个，如丙烯菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、二氯苯醚菊酯、氟氰菊酯、氰戊菊酯、胺菊酯、苄呋菊酯、百治菊酯等。含氟拟除虫菊酯比不含氟的杀虫效力高出数倍到数十倍，例如，美国氰胺公司的氟氰菊酯(flucythrinate)，拜耳公司的百治菊酯(cyfluthrin)对各种畜禽体外寄生虫，都显出极优良的杀虫效果。商品Baytical pouron（含活性成分为flumethrin)和Bayofly(含活性成分Cyfluthrin)，在法国、日本等国最为畅销。

为了防止昆虫的抗药性的产生和发展，必须合理应用拟除虫菊酯类，应尽可能与不同机理的杀虫剂，如生物制剂、昆虫发育抑制剂轮换使用或与有机磷酸酯类、氨基甲酸酯类配合使用。

cyromazine是Ciba-Geigy公司创制的昆虫发育抑制剂，它是唯一能通过饲料来控制蝇类幼虫在鸡粪内生长的杀蝇剂。用量为每吨饲料加500g（500mg/kg)，连续喂鸡4～6周，这样可以完全控制蝇蛆的发育而无新蝇繁殖。本品选择性地杀灭蝇蛆而不伤害其他益虫，对鸡只和消费者十分安全，即使增加到正常用量的200倍，也不影响蛋鸡的产卵率，在肉和蛋的残留量只是最大允许量的1.5%，所以不须停药期，鸡粪中的活性成分也不影响植物的正常生长，而且在泥土中可自然分解，不污染环境。

cyromazine的商品Larvadex为1%的预混剂，世界已使用的国家至少有48个。苍蝇传播疾病有60多种，滋扰人们生活，影响人们健康，发展饲养业同时又灭蝇，cyromazine是值得推广应用的。

在防治外寄生虫的诸多方法中，药用耳标(ear tag)是很有前途的方法。浸渍了拟除虫菊酯(如氯氰菊酯)的耳标，药物缓缓蒸发而吸收到防治动物的被毛（hair coat）中，发挥长时间的保护作用。药用耳标能明显减少双翅目吸血昆虫、蝇和蜱等对动物的侵袭，防治一些媒介性疾病既有效又简便易行。

5. 消炎镇痛药

此处的消炎镇痛药系指非甾体消炎镇痛药（non-steroid anti-inflammatory drugs，缩写为NSAIDs)。这类药物不论是作为人药还是兽药都是常用药物，产量大，应用广，发展很快，品种很多。一般分为六大类：①水杨酸类；②乙酰苯胺类；③吡唑酮类；④邻氨基苯甲酸类；⑤芳香烷酸类；⑥其他各种类型的非酸性衍生物，如炎痛喜康、消炎痛等。NSAIDs一般具有抗炎、镇痛、解热、抗风湿作用（乙酰苯胺类无抗炎抗风湿作用)。其各种作用的强弱自然因品种而异，其作用机理认为与舒缓激肽(bradykinin）和前列腺素（prostaglandins，PG）的生物合成有关。镇痛、抗炎、抗风湿作用主要在外周，解热作用是中枢性的，镇痛作用虽不及吗啡类等强效镇痛药物(对创伤性和内脏平滑肌的疼痛效果很差)，但对关节痛、肌肉痛、神经痛、牙痛等却有良好的效果，而且本类药物长期使用极少成瘾。

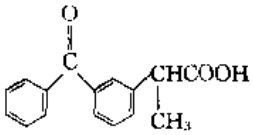
本类药物从1960～1992年人用药共上市了108个[96]，中国生产的有40多种。许多品种是人兽共用的，兽用的品种只是其中的一小部分。最常用的老品种有：安乃近、安替比林、氨基比林、乙酰水杨酸、保泰松、羟基保泰松、扑热息痛等。较新的品种有：甲灭酸、氯灭酸、氟灭酸、甲氯芬那酸(meclofenamic acid)、炎痛喜康、消炎痛、布洛芬、萘普生、氟尼辛（flunixin meglumine)、氟比洛芬(flurbiprofen)、托芬那酸(tolfenamic acid)等。近年作为兽药上市的品种又有：酮洛芬(ketoprofen)、卡洛芬（carprofen)、尼美舒利（nimesulide，商品名Sulidene)[97]和美洛昔康（meloxicam，商品名Metacam)[98,99]。

1993年美国农业部和密歇根州立大学进行了一项关于肉食动物使用NSAIDs的调查[100,101]，随机选择2000位兽医师，回答率有71%（1424/2000)，他们之中有93%（1325/1424）使用NSAIDs。每周用一次的占24%（327/1325)，每月用1～2次的占18%（244/1325)，所有的回答者表示，NSAIDs用于食肉动物是必

需的，养奶牛的比养肉牛的用得多。NSAIDs 大多与抗生素合用（87.7%），供食奶和肉的牛停药时间，一般以抗生素停药期来计算。NSAIDs 单独使用，通常是在非授乳动物或在 6 个月之内不屠宰的动物。另外，调查表明，用葡甲胺氟尼辛（flunixin meglumine）的频率远多于安乃近、阿斯匹林、保泰松。中国为养猪大国，对 NSAIDs 的需求自然不少，近年新华药厂将布洛芬推向兽药取得了很好的效果。

5.1. 酮洛芬

酮洛芬（ketoprofen）　[22071-15-4][102]（**21**），$C_{16}H_{14}O_3$，分子量 254.28。商品名 Ketofen。



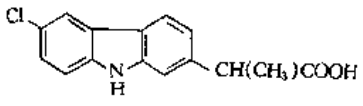
(21)

本品自 1973 年以来便作为人用药，1988 年中国开始生产。Rhône-Poulenc 公司为把本品开发为兽药，对各个目标动物（target species）进行了详细的应用研究[103]。本品的消炎镇痛作用与消炎痛相似，比阿斯匹林强 150 倍，其解热作用比消炎痛大 4 倍，比阿斯匹林大 100 倍。消炎作用比保泰松大 200 倍，镇痛的有效剂量比保泰松小 50 倍。本品的生物利用度几乎达 100%，且蛋白结合率高，在炎症部位蓄集。许多 NSAIDs 对软骨有损害作用，而本品在大鼠、兔、鸡及人的软骨细胞用治疗量完成的研究表明不改变蛋白多糖（proteoglycans）的产生，因此本品被分类为一个软骨不受损害（chondroprotector）的 NSAID。用 16 匹马对 Ketofen（2.2mg/kg），氟尼辛（1.1mg/kg），保泰松（4.4mg/kg）进行了毒性的全面试验，每 8h 静注 1 次，共 12 天，第 13 天剖检，查血象、脏器、胃肠道、肾等组织，结果表明 Ketofen 最好，保泰松最差（3 种药物剂量均略大于推荐剂量）[104]。

兽用药 Ketofen 1992 年首先在德国上市，1993 年 1 月在英国上市，Ketofen 10%的 10mL 装，用于马、牛按 2mg/kg 静注或肌注，1%的（商品名为 Romefen）用于猫、狗。马用主要治疗绞痛、跛行，猫、狗主要治疗骨骼肌的疼痛和炎症以及手术后疼痛[105,106]。

5.2. 卡洛芬

卡洛芬（carprofen）　[53716-49-7][107]（**22**），$C_{15}H_{12}ClNO_2$，分子量 273.72。商品名 Zenecarp。



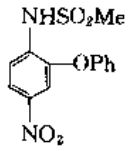
(22)

本品作为人用药于 1987 年由 Roche 公司首次在瑞士上市，1982 年在前联邦德国上市。1990 年后期作为兽药并在许多国家上市。起初（第一阶段）只用于马，而后用于其他动物[108]。1993 年已作为狗的镇痛消炎药，起初用注射剂治疗狗在矫形及外科手术之后的疼痛[109]，后来又推出片剂用于治疗狗的变形性关节炎，每天给以可口的小片，疗效好，因本品对前列腺素的效应影响小，明显地降低了副作用，特别是降低对胃肠道的影响[110]。马用注射剂治疗骨骼肌失调及缓解手术后的疼痛与炎症[111]。5 头奶牛，每天以 0.7mg/kg 静脉注射共 5 天，全部耐受良好，不影响产奶量，注射 4～5 次后，奶中检出 30ng/mL（检出限为 25ng/mL），认为注射 1～2 次，分泌在奶中的量极少[112]。狗口服片剂（0.7mg/kg）每天给一次，血浆中无积蓄，猎狗口服 9.0mg/（kg·d）共 14 天，耐受良好[113]。

5.3. 其　他

5.3.1. 尼美舒利

Arkovet（Ciba-Geigy）在法国投放一个新的抗炎药尼美舒利（nimesulide）[51803-72-7]（**23**），$C_{13}H_{12}N_2O_5S$，分子量 308.31。商品名 Sulidene。

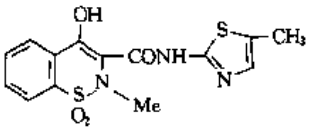


(23)

据报道本品对关节炎有效率为 90%，缓解疼痛有效率 98%[114]。

5.3.2. 美洛昔康

Boehringer Ingelheim 公司 1993 年在英国、德国投放美洛昔康（meloxicam）　[71125-38-7]　（**24**），$C_{14}H_{13}N_3O_4S_2$，分子量 351.39。商品名 Metacam。



(24)

临床研究证明了本品在治疗狗的关节炎和相关的运动失调症的效果以及消炎、镇痛、解热的性质。本品为液体剂型，每次掺入饲料中给药很方便[115]。本品用 6 匹马驹以 0.6mg/kg 静脉注射进行了药动学研究，起始，在渗出液中的药浓和在血浆中的浓度相似，最后在渗出液中的浓度较大，故认为在渗出液中对前列腺素和白三烯类的生物合成有更长的抑制作用[116]。

5.3.3. 氟比洛芬

氟比洛芬 (flurbiprofen) [5104-49-4]，$C_{15}H_{13}FO_2$，分子量 244.27。本品的合成路线国内已有报道[117]。关于本品及其他一些品种，如氟尼辛、萘普生等的剂型、用途、剂量、应用的动物品种等情况见基本参考文献 1 和 3。

6. 兽医中草药

中兽医学与中医学同出一源，历史悠久，理论独特，经验丰富，实为国之瑰宝。中兽医学是研究中国传统兽医学的理论和诊疗技术，以防治家畜病症为主要对象的一门综合学科。它具有悠久的历史，完整的学术体系，同时也是中国历代人民同家畜疾病进行斗争的经验总结。几千年来，它不仅对中国畜牧业的发展起了保障作用，并且在一千多年前便传到了国外，对世界上有关国家兽医学的发展也作出了光辉的贡献[118]。中国中草药资源丰富，有中草药近万种，常用的有五六百种，1990 版《中国兽药典》(二部) 收载中兽药品种达 400 多种，成方制剂 80 多种。中兽药品种绝大部分与人用中药品种相同，少部分是中兽医专用品种，兽医中草药在防治畜禽疾病中有重要的实用价值和强大的生命力，在兽医实践中仍发挥着重要作用[119]。中医通过“四诊”、“辨证”提出治则，立方遣药，方随证转，药从病施，同病异治，异病同治，千变万化、灵活选用药物。经验证明，复方的作用不是几种单味药的简单相加，其配伍深奥，临机应变[120]。有许多兽医中草药方剂成药[121]如速效生血灵、鸡曼合剂、增茸灵、清宫液等发展前景广阔。《新编中兽医治疗大全》收载 17 种动物 484 种病症的病因病理、辨证或主治、治法(包括方药)、临床应用等。

近 20 年来，中西医药结合和中草药事业的蓬勃发展，引起了国外的普遍关注，特别是日本、德国、美国，用现代科学的方法和手段对许多味中药进行系统的化学成分和药理作用的研究，对中药的一些方剂也进行较深入的研究 (生化、免疫、分子生物学等)。采用现代科学技术越来越多，从微观、指标、机理等方面深化对中医中药的认识，以求促进中西药在更高层次上的结合[122]。

中草药饲料添加剂也是近十几年来发展起来的一类新型饲料添加剂，它具有毒副作用小，无残留等优点[123]。随着中国畜牧业规模化饲养程度的不断提高和出口创汇畜牧业的迅速发展，中草药饲料添加剂的研究和应用蓬勃兴起，在促生长，提高生产性能，改善肉蛋品质量和防病抗病方面展示出良好的应用前景。用于禽类、猪、牛、马、兔、鹿、蜂、鱼的各种单方、复方中草药添加剂，请阅参考文献[124]。

7. 兽医生物制品

兽医生物制品是根据免疫学原理，用微生物、动物的血和组织用生物技术制成，用以预防、治疗以及诊断动物传染病的一类药品。其中包括菌苗、疫苗、类毒素、抗毒素、抗血清等以及诊断传染病的各种抗原、抗体试剂(盒)。生物制品在消灭动物传染病、流行病及诊断、检疫方面历来发挥着重要作用。

中国兽药典 (1990 版) 收载生物制品 36 个。1993 版英国兽药典 (BPV) 收载 51 个生物制品。中国农业部第二届兽医生物制品规程委员会组织编写的《兽医生物制品质量标准》一书 (1994) 收载菌苗、疫苗、血清及诊断液共 138 个品种。从 1988 年底到 1994 年底中国农业部部颁试行办法和试行规程品种有 99 项(包括几种活菌微生态制品)。中国的兽医生物制品发展相当快。表 5 为 1985～1991 年国外批准的疫苗及诊断试剂数。

表 5 1985～1991 年国外批准的疫苗及诊断试剂数[125]

类 别	1985 年	1986 年	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年	1991 年
疫苗	28	34	29	28	22	51	41
诊断试剂	22	26	28	29	15	23	12

由表 5 可见每年批准的各种疫苗与诊断试剂相当多，生物制品在世界动物保健品与营养品市场所占的销售份额 1991 年占 12.7%，1992 年占 13.1%，1993 年 13.3%，预计本世纪末可达 15%[9]。

疫苗是生物制品的主要产品，病毒性疾病暴发流行快，动物死亡率高，采用疫苗预防是最有效的控制手段，所以广泛应用于防治各种病毒性禽畜疾病。随着畜牧养殖业的发展和扩大，疫苗的使用范围也随之扩大，禽病疫苗、经济动物疫苗、淡水鱼及其他水生动物疫苗的种类及需要量剧增。常用的重要疫苗请参见基本参考文献 5 及《中国兽药典》1990 版。

当前疫苗主要是研制新品种，改进和提高现有疫苗的质量，选育耐酸、抗蛋白酶消化的毒株向口服方向发展。灭活苗是疫苗的鼻祖，但由于它的一些缺点如免疫用量较大、免疫较短、免疫效果较差而多被减毒活疫苗所取代。随着科技的进步，灭活疫苗的效果得到了提高，由于其具有不散布活毒，不会变异返强，不存在持续感染的隐患等优点，故又日益受到重视。对种畜种禽要防止垂直感染，灭活疫苗是最佳选择。生物技术疫苗是应用现代生物技术研制的疫苗，大体可分为基因工程突变疫苗及重组疫苗、亚单位疫苗或合成多肽疫苗、抗独特型抗体疫苗 (anti-idiotypicantibody vaccine) 等。生物工程和单性系抗体技术在医药制造和施药方式上广泛运用，制成了不少新药，如人生长激素、胰岛素、干扰素、乙肝疫苗、抗症疫苗、白细胞介素、促红细胞生成素等十几种基因工程药品的问世，为治疗各种疑难病症展示了美好的前景。但随着这一技术的迅猛发展，转基因动物培育越来越多，人们

产生出一些担心和忧虑，即基因工程如不加以限制地任其发展，会不会发生违背自然规律和伦理道德的问题，会不会给人类社会带来灾难。生物技术产品的实际风险很少被人了解，但在一个地区不受控制地引进新抗原后，这一地区出现未曾预料的生物不平衡是有历史事例的。80年代中期英国暴发"疯牛病"（牛海绵状脑病）的教训必须引以为戒[126]。美国 Monsanto 公司的基因工程产品牛生长激素（bovine somatotropin，BST）提出注册申请几乎等了 10 年才得到 FDA 批准（1993.11.5.）以商品名 Posilac 上市，可见十分慎重。FDA 要求 Monsanto 公司 Posilac 上市后，实行两年的 5 项监督检测计划[127]。拥有 BST 的其他 3 家公司（Upjohn，American Cyanamid，Elanco）还在等待批准。

一个重要的生物反应调节剂（biological response modifier）—— acemannan，通常也称 acemannan immunostimulat[128~131]。本品为 Carrington laboratories 公司所创制，是第一个美国批准的纯化多糖产品（purified polysaccharide），并始用于控制和治疗哺乳动物的癌症。美国农业部批准把 acemannan 作为禽类疫苗佐剂（adjuvant）[129]，产品由 Solvay 公司上市与马立克（Marek）疫苗一块儿以商品名 ACM-1 销售。Solvay 在近 4 年的广泛研究中表明，加 acemannan 的马立克疫苗比单用马立克疫苗获得的保护更早、更有效。禽类生产者可望通过本品改善死亡率、饲料效率、报废率和增重率而受益。本品作为宠爱动物的疫苗佐剂及肿瘤、病毒病的治疗药特别引人注目。本品具有免疫调节和抗病毒活性、兴奋巨噬细胞活性而增加肿瘤坏死因子和白介素-1。对纤维肉瘤，本品能使肿瘤坏死并使癌组织包囊用外科手术容易切除。公司宣布一则令人鼓舞的结果，本品用于猫免疫缺损病毒（FIV）和猫白血病病毒（FeLV）的研究表明，它既能改善临床症状又能改善存活率。

本品自 1991 年批准上市以来，给公司创下了巨额经济利益，1992 年第一季度比 1991 年同期收益增长 24%。由于它在兽医上的辉煌效用超出预料，美国农业部批准 Carrington 公司在 Irving（在 Texas 州）建厂以满足人医和兽医日益增长的需求[130]。当今免疫佐剂的应用已从疫苗不断扩大，包括了免疫治疗药物、肿瘤疫苗，增强机体对细菌、病毒、真菌及一些转移瘤的抵抗力和应答力。对于免疫原性比较弱的重组疫苗和合成肽疫苗，将它们和安全、有效的免疫佐剂结合使用是增强其免疫原性最有效的方法。

美国的 Alltech 公司创制了一个以甘露聚糖（mannan）为主的低聚糖新产品（Bio-MOS），它是由酿酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）细胞得到的。病原菌粘附着这个糖但不能供生长利用。Bio-MOS 经体外试验证实，它能吸附特殊病原菌，例如大肠杆菌、沙门氏菌、梭状芽胞杆菌。最近用 12000 只火鸡进行试验，发现本品对报废和定级有明显影响，饲料效率改进 11%。低聚糖和免疫系统之间的相互作用，提出 3 种可能的方式：刺激免疫反应；阻断病原菌的发育；病原菌不能利用所提供的营养物[132]。

血吸虫病疫苗研究获重要进展。中国预防医学科学院寄生虫病研究所通过动物实验，在国际上首次证实了日本血吸虫大陆株 GST 抗原具有抗感染抗病变双重效果，据此研制的血吸虫基因工程疫苗将先在病区供畜用，逐步过渡到人畜共用[133]。

表 6 为 1992～1994 年世界上各类疫苗第一个上市的部分品名摘录。

表 6　1992～1994 年世界上各类疫苗第一个上市的部分品名

品　名	疫苗的种类	公司名称
Bur-706	Gumboro 病的第一个活疫苗	Rhône Mérieux
Defensor/Endurall-P	3 年期与 1 年期的狗猫牛羊狂犬病疫苗	Smith Kline Beecham
Equivac 2in1	第一个马传染性卡他与破伤风联合苗	CSL(Aus.)
Toxovac	第一个组织培养的羊弓形体疫苗	Intervet
Zoosaloral H	第一个母鸡用沙门氏菌病活疫苗	Impfstoffwerk Dessau-Tornau
Cyblue	第一个抗猪生殖与呼吸道综合症疫苗	American Cyanamide
Paracox	第一个防治球虫病的活疫苗	Pitman Moore
Rhinogen CTSE	第一个抗萎缩性鼻炎/猪链球菌疫苗	Oxford Vet Lab.
Ringvac	第一个牛癣菌病疫苗	Hoechst
Maxivac-Flu	第一个抗猪流感疫苗	Syntrovet
Warble-fly Vaccine	第一个杀蝇蛆疫苗，超过市场上任何药物[134]	Candian
Tick Gard	第一个抗外寄生虫疫苗	Biotech. Australia(母公司为 Hoechst)
Marexine-83/03	IBD/Marek 联合的冻干苗，可对一日龄小鸡提供完全保护的唯一疫苗	Intervet
Galaxy Lyme	新一代的犬莱姆病疫苗，是第一种双效疫苗	Solvay

诊断试剂是防疫检疫的必要先决条件，也是控制生物制品质量的重要手段之一。随着现代生物技术的发展，酶联免疫检验（ELISA）技术、单克隆抗体技术、特别是多

聚酶链式反应(简称 PCR)技术在近几年得到了很大的发展。国外每年上市的生物制品,诊断试剂(盒)占了相当大的比例,因其使用方便,结果快速可靠,深受兽医人员和农场主的欢迎。譬如由比利时 Beldico 公司生产的牛腹泻病原 ELISA 诊断试剂盒,一盒多用,能同时检测粪样中的轮状病毒、牛冠状病毒、大肠杆菌 K99 以及孢子虫。诊断细菌性疾病的试剂盒,使复杂费时的细菌鉴定发生了较大的变化,使用方便、重复性好、结果准确客观。目前国外已常规使用的细菌诊断试剂盒有瑞士的 Enterotube,法国的 API 20E 和 50E,美国的 Vitek 等[126]。1993 年芬兰的 Diax Oy 公司推出两个诊断试剂盒新产品,一个叫 Mastislide 供诊断急性乳腺炎,另一个叫 Pregnamare 马用诊断妊娠。Mastislide 可诊断链球菌属、葡萄球菌属及革兰氏阴性菌,该试剂盒还包含三种抗生素,可同时指示细菌对抗生素的敏感性[135]。1986～1992 年国外上市的诊断试剂(盒)品名、用途及开发公司请阅参考文献[125]。

诊断试剂在食品诊断学(food diagnostics)是个引人注目的领域,预测表明在不久的将来会有很大的市场,可能与兽医疾病诊断试剂的市场有同样的规模,为保证食品质量的检验估计的潜在市场为 1 亿美元。食品污染是个增长着的世界范围的问题,是造成农业和食品工业经济损失的主要原因。日益增加的高精技术正被应用于食品检验,结果产生更快速更方便的试剂盒。公众认识食品污染的危险并改进产品,会成为拓展食品诊断试剂市场的重要因素。

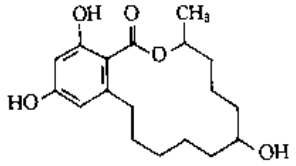
主要食品污染物:细菌如沙门氏菌属、弯曲杆菌属、李斯特菌属、葡萄球菌属;兽药残留如抗生素类、生长促进剂;霉菌毒素如黄曲霉毒素。1993 年报道有 29 家拥有食品诊断试剂的公司,它们主要是美国和英国的公司,法国、比利时、荷兰、芬兰各一家。它们的诊断试剂产品所检验的内容全在上述主要食品污染物的范围内[136]。

由于 PCR 技术可在数小时内对仅有几个拷贝的基因放大百万倍,大大简化了传统的分子克隆技术。因此 PCR 技术虽问世仅数年,却迅速渗透到分子生物学的各个领域,在分子克隆、基因诊断、法医学等方面会得到广泛的应用。中国生产的诊断试剂品种较少,质量有待提高。当务之急是实现诊断试剂的国产化、系列化、标准化、商品化。

8. 动物生长促进剂[137,138]

动物生长促进剂(animal growth promoters)的主要作用是刺激畜禽生长、抗菌与蛋白同化作用,提高动物增重速度和使饲料中的营养成分得到充分利用。生长促进剂一般包括:抑菌促生长剂(如杆菌肽锌、莫能星、沙利霉素、阿伏帕星等);化学合成促生长剂[如奥喹多司(喹乙醇)、卡巴多司等];类固醇激素;促生长激素(somatotropin,为多肽激素)。动物生长促进剂通常作为饲料添加剂使用。这些方面的内容已有较详细的介绍,请参阅基本参考文献 4 和《国外生长激素研究概况》[137]。

类固醇激素作为动物生长促进剂已有 30 多年的历史,各国政府对这类促生长剂态度不一,公众关心的是肉品中的残留量对人体有无不良影响。目前应用比较广泛的是折仑诺(zeranol)[26538-44-3](**25**),$C_{18}H_{26}O_5$,分子量 322.41。其商品名为 Ralgro。它是一种发酵产物再经氢化而得,其化学结构并非类固醇,但起雌激素作用。制法见基本参考文献 2 493～494 页。



(**25**)

折仑诺能刺激脑下垂体分泌生长激素,促进蛋白质的合成。目前美国、英国、法国、德国、澳大利亚等国普遍使用。牛埋植剂量为 36mg,羊埋植剂量为 13mg。本品与另一类固醇激素醋酸群勃龙(trenbolone acetate,商品名为 Finaplix)组成复方(醋酸群勃龙 140mg,折仑诺 36mg)的商品名为 Forflix,其促生长效果比单用任何一种都好。但醋酸群勃龙的法定地位,各国的法规不同,可否应用复方依各国法规而定。中国北京营养源研究所已研制成折仑诺,湖北省医药工业研究所已研制成醋酸群勃龙。表 7 为 1991 年德国对激素类的残留量监测结果。

表 7 1991 年德国对激素类的残留量监测结果[138]

药物品名	受检动物及数量	阳性率
己烯雌酚(DES)	牛 9292	0
	猪 1369	0
17β-雌二醇	牛 1689	11(0.7%)
睾酮	牛 1490	0
乙炔雌二醇	牛 1589	1(0.1%)
去甲睾酮	牛 3714	0
	猪 747	0
折仑诺	牛 1084	2(0.2%)
群勃龙	牛 2667	0
克伦特罗(clenbuterol)、沙丁胺醇(salbutamol)	牛 2783	41(1.5%)
西马特罗(cimaterol)	猪 857	1(0.1%)

监测结论是这类药物仍应在监控下使用。

近年来,长久反复应用化学药品、抗生素和激素类,对于残留、耐药性以及可能诱发“三致”等问题已引起人

们的高度重视，医药界把注意力逐渐转向天然产物的开发。中药是中国的宝贵财富，中草药饲料添加剂确能防病治病、增强畜禽体质、促进生长、提高产卵率[139]。

近年兴起的微生态制剂通称益生菌剂(probiotics)[140]，系立足于扶植机体局部环境中正常菌群的治疗和预防疾病的机制，大多数具有促生长和提高饲料转化率的作用。在抗生素广泛应用引起的耐药性问题、二重感染问题严重困扰着医药界的时候，此类微生态制剂在防治畜禽肠道细菌性疾病中起到抗生素和一般药物无法比拟的作用。

自"促菌生"产品问世以来，相继研究和应用此类活菌制剂者很多，如中国四川农大的"调痢生"、辽宁的"乳康生"、上海的"止痢灵"、"吉林的"克痢灵"、江苏的"促康生"等。现在实际用于制造兽用微生态制剂的这一类细菌多为嗜酸乳杆菌和粪链球菌、双岐杆菌。中国已有人用大肠杆菌、肠球菌，双岐杆菌、拟杆菌、乳酪乳杆菌进行产品开发。

大量试验证明，现有兽医微生态制剂无毒副作用，无抗药性，对绝大多数细菌性腹泻有预防和治疗作用。但是，对于病原菌不清或病原较复杂的腹泻病情，单一微生态制剂未必能奏效。

日本自70年代初益生菌剂（probiotics）已用于畜禽，现在把它们分为活疗的兽药与饲料添加剂。作为治疗兽药用于预防和治疗牛、马、猪、狗、猫、鸡的腹泻，有几种益生菌剂已作为饲料中的配方成分，供未断奶小猪、犊牛、育种母牛、仔鸡、育肥猪和牛、育种鸡、产卵鸡及养殖鱼的防治疾病和改善健康。日本政府规定如果实际用作生长促进剂或改善饲料效率，应成为法定的饲料添加剂，这时必须提供注册的全套档案。1993年报道，作为治疗药物注册的有10种产品，作为饲料添加剂注册的有7种产品[141]。

Probiotic International（英国）公司研究开发的新产品，商品名为Protexin[142]。本品含有7种菌：嗜酸乳杆菌（*Lactobacillus acidophilus*）、干酪乳芽孢杆菌（*Lactobacillus cassei*）、保加利亚乳芽孢杆菌（*Lactobacilus bulgaricus*）、植物乳细菌（*Lactobacilus plantarum*）、粪链球菌（*Streptococcus faecium*）、嗜热链球菌（*Strep. thermophilus*）、双歧杆菌（*Bifidobacterium bifidum*）；3种酵母：米曲霉（*Aspergillus oryzae*）、球拟酵母属（*Torulopis* spp.）和酿酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）；3种酶：朊酶、β-葡糖化酶、淀粉酶。该公司宣称在Protexin中的酶有助于改进消化能力从而大大改进饲料利用率。本品适口性极好，可经常使用，应激状态下的动物，剂量可加倍，对牛犊可加入奶中或水中或代乳品中，也可加到含药饲料中。本品可代替激素或抗生素类的促生长剂，无使用限制，无停药期，适用于不同病情及不同的宿主动物。

美国堪萨斯大学用52头牛犊试验结果如表8所示。

表8 Protexin对三周龄雄性牛犊的增重效果，lb[142]

项 目	对照组（乳酸杆菌）	Protexin
增重（14天）	7.8	17.7
增重（56天）	84.0	105.01

注：1lb=0.4536kg。

用于马、狗及其新生幼畜，现有颗粒剂、Protexin Premium和Protexin Soluble[143]。

Hoechst-Roussel Veterinaria公司1993年在西班牙上市了益生菌剂的饲料添加剂（probiotic feed additive），商品名为Paciflor，推荐用于各种家畜家禽，有助于减少腹泻、改善幼畜成活率[144]。

环核苷酸组合剂（生物增重剂）[145] 环核苷酸是低分子物质，自确认环核苷酸是激素作用的第二信使后，在医学、生物学方面作了大量研制工作，取得很多成果。中国西北农业大学依据激素作用第二信使理论和畜产品生成的生化机理，组成了环核苷酸组合剂，越出了激素的研究层次，为畜产品增产开辟了一个新途径。实验表明，可使乳量增加10%～15%，猪日增重比对照组高17.5%，瘦肉率提高7%，饲料消耗降低11.8%，各项肉质指标均正常，各器官无任何异常。本品具有制备简便，效果确切明显，成本低廉，在畜牧业生产上有较大潜力。

9. 肉质改良剂[146～151]

长期以来，增重速度和饲料转化率一直是衡量畜禽生产性能的主要指标。然而由于人们已认识到摄食过多的动物脂肪会肥胖和增加心血管病的发病率，现在日益重视用降低胴体肥度的方法来适应消费者对瘦肉的需要。畜牧学家从长远考虑，通过杂交育种和遗传选育来提高瘦肉率是有效的方法。目前作为药物应用的除类固醇之外，有促生长激素（somatotropin）和β-肾上腺素能兴奋剂（β-adrenergic agonist）简称β-兴奋剂。β-兴奋剂对家畜生产性能影响见表9。

表9 β-兴奋剂对家畜生产性能影响，%

测定项目	牛	羊	猪	鸡
增重	+5	+15	+5	+2
采食量	−9	−2	−3	−1.5
饲料转化率	+15	+15	+6	+2
屠宰率	+6	+6	+1.5	+1
板油	−35	−30	−15	
胴体瘦肉	+15	+10	+7	+2
胴体脂肪	−30	−25	−25	−7
背最长肌面积	+40	+25	+8.5	

β-兴奋剂是一类化学性质和药理特性与肾上腺素能药物类似的人工合成化合物。偶然中发现它能降低脂肪生成速度，同时提高脂肪分解速度，刺激蛋白质的合成，使肌纤维细胞内物质增多、体积增大，其长期效应是减缓蛋白质的降解作用。目前主要产品有：克伦特罗（克喘素）（clenbuterol），[37148-27-9][152]、西马特罗（cimaterol）[54239-37-1][153]、雷托帕明（ractopamine）[97825-25-7][154]。

这类药物大多可口服或注射，拌饲料浓度依药物的品种和动物种类而异。例如，西马特罗猪用0.25～1mg/kg，羊可达10mg/kg，而雷托帕明猪用可在2.5～30mg/kg。这类药物一般在猪育肥期的最后6周中添加于饲料中，能增加胴体蛋白含量，降低脂肪含量，这样可提高上市的商品价值约30%。

尽管β-兴奋剂可生产出消费者所需要的瘦肉，但是公众有很多人反对用药物改良肉的品质，主要害怕胴体中残留物可能引发的副作用，尤其担心对药物的应用失控或对肉品监控不严时所造成的潜在危害。β-兴奋剂虽然代谢迅速，停药后很快便失去活性，但毕竟是一种对人体有明显作用的激素药物（人医用作气管舒张剂如克喘素或舒喘灵），因此各国政府对这类产品审查较严，态度不一，有些国家把这类药物与类固醇激素均列入禁用药物，有些国家则允许在严格控制下应用。

10. 水产养殖业的药物

水产养殖(aquaculture)业药物的增长代表着动物保健品工业增长的一个重要方面，为适应这个发展趋势，一些大型制药公司也很重视研究与开发水产养殖业所需的药物。近年来，水产品的市场需求量不断增加，因为海洋捕捞量已不能满足需要。据联合国粮农组织估测，水产品供给量比市场需求量低20%。现在人们认识到吃鱼有益于身体健康，鱼肉蛋白质营养价值高，氨基酸组成平衡，而能量值和胆固醇含量明显低于其他动物产品。尤其鱼脂中含多烯不饱和脂肪酸，对降低胆固醇和甘油三酯都大有裨益。

鱼类养殖是目前水产品的主体（当然不排除甲壳类的养殖），集约化（intensive）养殖提高渔业产量是必然趋势，养殖渔业是一种极有前途的产业。据预测到2000年世界鱼、甲壳类的产量将达到21Mt，20%的鱼将是由养殖渔业提供的。1991年法国养殖鱼占鱼产值的41%，挪威占34%，美国占18%。中国是世界上水产养殖生产居首位的国家，1990年中国生产总量为世界总产量的47%，中国计划到2000年每年总产量达到大约11Mt，超过1990年的2倍[155]。

鱼类的主要疾病也是微生物感染和体内外寄生虫病。在狭小的水域大量密集养殖，传染病易于蔓延，成了发展养殖渔业的最大制约因素，因而一些抗感染、抗寄生虫及消毒杀虫药物开发转化为鱼药，也是很自然和适宜的。

1991年报道：用在水产养殖方面的化学治疗药物估计9000万美元，鱼用疫苗约1200万美元，虽然占世界动物保健品市场的份额很小，但开发的前景很广阔。1991年8月在丹麦举行的国际会议（EAVPT）上，鱼药成为最受欢迎的论题。

老药主要有：甲醛溶液、氯胺-T、土霉素、红霉素、增效磺胺类、硝基呋喃类、奥索利酸（oxolinic acid）、青霉素类及一些激素。当前主要开发之新品种是抗感染药，如喹诺酮类抗菌药，苯并咪唑类驱虫药以及生长促进剂、杀虫剂[156,157]。

氟甲喹（flumequine）[42835-25-6]在挪威已获水产养殖用药的许可证。恩氟沙星（enrofloxacin）作为鱼类抗感染药其抗菌活性是奥索利酸的6倍，鱼对恩氟沙星的耐受量很高，鱼以100mg/kg（正常量为10mg/kg）喂10d和以250mg/kg喂7d，全部成活且未见临床异常现象。Abbot公司开发的沙拉沙星（sarafloxacin）[98105-99-8]，抗菌谱广、浓度低、安全范围宽，据称将成为世界水产养殖业广谱抗菌药物。本品对多种鱼的致病菌有效（包括红色耶尔森菌和鳗弧菌）且不易产生耐药性。另一鱼用抗感染药氟苯尼考(florfenicol)参见本文2.6.。推荐用于鱼类的苯并咪唑类驱虫药有：噻苯咪唑、苯硫咪唑、丙硫咪唑，这类药物鱼肠道吸收少，消除快，是很有效的驱绦虫药物，中国均已生产上市。现在试验中的唑啶磷（azamethiphos）[35575-96-3]是一种高效广谱有机磷杀虫剂，将成为鲑鱼养殖场的优良抗虱剂（anti-louse agent）。一种值得重视的鱼用生长促进剂Ascogen S，据称比蛋白同化激素、生长激素更好，它是天然核苷酸类，无任何不良作用，将会成功代替其他鱼用生长促进剂。在第8部分中介绍的环核苷酸组合剂与Ascogen S非常相似，理应可作为鱼的生长促进剂[157～159]。

11. 兽药给药系统[10,49,160～163]

随着药代动力学以及应用高分子材料的发展，药物制剂的研究已进入药物缓释、控释时代。这类给药系统有许多优点，例如，改善生物利用度、减少给药次数、血药浓度较稳定从而疗效更佳、不良反应少而轻。此外，如果在一个药物的专利期将满时，研究开发出该药更佳的药物释放系统，继续申请专利，会更好地保护其市场。所以各大制药公司，竞相投入巨大的人力财力来开发这类制剂。据报道全世界有64家制药公司积极从事这个领域的开发研究工作，美国就有50多家公司进行多向开发。预测兽药给药系统（veterinary drug delivery system）的市场，到1998年将超过35亿美元。现在主要开发研究的有：缓释大药丸（sustained release bolus）、浇淋剂（pouron）、微型胶囊（microencapsulation）、植入剂

(implants)(达到缓释或脉冲控释)、项圈(collar)、耳标(ear tag)、脂质体(liposomes)制剂等等。浇淋剂戏剧性地扩展了许多老的抗寄生虫药物的市场份额,据估计到2000年浇淋剂会使内外抗寄生虫药物的市场份额至少增加50%。现在上市的浇淋剂产品日渐增多,如表10所示。

表10 部分浇淋剂产品

品 名	活性药物	公 司
Ripercol pour-on	左旋咪唑	Janssen
Ivomec pour-on	伊维菌素	MSD Agvet
Cydectin pour-on	moxidectin	American Cyanamide
Bayticol pour-on	flumethrin	Bayer
Vetrazin pour-on	cyramazin	Ciba-Geigy
Ectopor pour-on	氯氰菊酯	Ciba-Geigy

Bolus是指具有缓释作用的大药丸,开发这类制剂均须利用Alza公司的缓释材料与工艺技术。Pfizer公司在70年代后期开发成功的Paratect bolus是最成功的例子。其活性药物为酒石酸莫仑太尔(morantel tartrate)22.7g(相当碱基13.5g)与聚乙二醇400g和过磷酸盐等配制而成。圆柱型大药丸的两端是半透膜,药物可不断扩散到瘤胃里,这个给药系统可控制寄生虫侵袭,有效期至少60d,动物只要获得0.26~1.11mg/(kg·d)的药物,就不会发生寄生虫性胃肠炎,增重效果十分明显。本品在欧洲11个国家进行了56个大的野外试验来评价它的效果和经济效益,均已得出肯定的结论。

Coopers Pitman-Moore公司推出了奥芬达唑(oxfendazole)脉冲缓释大药丸(pulse release bolus)其商品名为Autoworm,这种装置已进行了广泛的野外试验,证明具有极为优良的效果。这种脉冲缓释装置被认为是对牛很有效的防治方法,一般均增重明显。另外MSD Agvet公司研制的Ivomec bolus,4个月给药一次,本品1991年的销售额就达4000多万美元。Schering-Plough公司的Selenium bolus1989年已用于牛,Pitman-Moore的baquiloprim[102280-35-3]bolus亦已批准上市。Hoechst的Panacur bolus(苯硫咪唑)1995年扩大投放。

Alza公司又开发成功动物可皮下植入的控释治疗系统[164](veterinary implantable therapeutic system,简称VITS)。此项植入控释给药系统将会得到广泛地应用。

脂质体制剂是用磷脂等类脂作为载体制成的剂型。由于磷脂的分子有亲水和亲油基团,脂质体进入机体后特异性地被网状内皮系统吞噬,所以被包裹的药物可以对肝脾和淋巴等网状内皮系统的疾病进行靶向治疗,具有疗效高、剂量小和低毒副作用等特点。近年对丙硫咪唑和吡喹酮的脂质体进行了研究[121],例如,把吡喹酮和卵磷脂、胆固醇按1∶90∶13的比例制成脂质体微球,对人工感染麝猫后睾吸虫(肝吸虫)的仓鼠进行治疗,结果表明比常规疗法提高疗效20倍,可见脂质体确实是一种良好的药物剂型。脂质体无免疫原性,进入体内不产生免疫反应,只是导向分布在网状内皮系统而充分发挥药物的作用,故被称为靶向药物。

参考文献

[1] 韩福杰,中国兽药杂志,**15**(1),35(1989)。

[2] *Animal Pharm.*,(235),23(1991).

[3] Bird,J.,*Animal Pharm.*,Review of 1991,7~9.

[4] *Inpharma*,(779),1(1991).

[5] *Animal Pharm.*,(267),19(1993).

[6] 柳支英、陆宝麟主编,《医学昆虫学》,89~96页,科学出版社,北京,1990年。

[7] *Animal Pharm.*,(238),24(1991).

[8] Doyle,C.,*Animal Pharm.* Review of 1994,14~16.

[9] *Animal Pharm.*,(195),4(1990);(199),16(1990).

[10] Wesley,T.,*Animal Pharm.*,Review of 1989,4.

[11] *Animal Pharm.*,(220),24(1991).

[12] *Animal Pharm*,(195),8(1990);(201),14(1990);(223),13(1991);(216),18(1990).

[13] *Animal Pharm.*,(281),13(1993).

[14] *Animal Pharm.*,(281),12(1993).

[15] 董云杉、秦浩鞭编译,李存厚校,国外畜牧科技,**20**(2),51(1993);**21**(3),54(1994);**22**(1),51(1995)。

[16] *Animal Pharm.*,(260),16(1992);(200),22(1990);(202),13(1990).

[17] *Animal Pharm.*,(242),Agrow Report(1991);(267),17(1993).

[18] EP 0269278(1988),Siminovitch,C.(Abic).

[19] *Animal Pharm.*,(199),18(1990);(217),23(1990);(218),8(1991);(239),17(1991);(242),15(1991).

[20] *Animal Pharm.*,**Supplement**(10),3~4(1991).

[21] McGuirk,P. R. et al.,*J. Med. Chem.*,**35**(4),611(1992).

[22] Jefson,M. R.,McGuirk,P. R.,*Drug of the Future*,**17**(2),93~97(1992).

[23] EP 0342849(1989),Busch,F. R. et al.(Pfizer).

[24] *Animal Pharm.*,(190),20(1989);(216),20(1990);(235),24(1991).

[25] *Vet. Bull.*,**60**,4424,5812,5947,6385,6675,8469(1990).

[26] Groke,K.,Heitzer,H.,*Liebigs Ann. Chem.*,(1),29~37(1987).

[27] *Chemical Abstract*,**104**,186448w.

[28] *Chemical Abstract*,**115**,183280b(1986).

[29] *Animal Pharm.*,(175),20;(191),20(1989);(202),14;(203),12,28;(215),16(1990);(222),19;(225),17,21;(235),22(1991).

[30] *Vet. Bull.*, **60**, 6062, 6065(1990).
[31] EP 036812(1981), Labeeuw, B., Salhi, A. (Sanofi).
[32] *Chemical Abstract*, **100**, 680809(1984).
[33] *Animal Pharm.*, (205), 22; (218), 8(1990); (226), 21; (230), 18; (236), 21; (237), 18(1991).
[34] *Vet. Bull.*, **60**, 4949, 6506(1990).
[35] *Animal Pharm.*, (219), 8～10; (237), 15(1991).
[36] EP 0240264(1987), Tao, E. V., Vicenzi, J. T. (Lilly).
[37] *Chemical Abstract*, **112**, 15924f(1990).
[38] *Chemical Abstract*, **109**, 73853j(1988).
[39] US 4235892(1980), Nagabhushan, T. L. (Schering).
[40] Middleton, W., *J. Org. Chem.* **40**(5), 574(1975).
[41] *Animal Pharm.*, (278), 20(1993).
[42] *Animal Pharm.*, (280), 16(1993).
[43] US 3658813(1972), Godefroi, E. F. (Janssen).
[44] *Animal Pharm.*, (189), 16(1989); (229), 19(1991).
[45] *Vet. Bull.*, **60**, 236, 7567(1990).
[46] 王祥生、胡力生，兽医科技杂志，(7)，54(1984)。
[47] *Animal Pharm.*, (237), 11(1991).
[48] *Animal Pharm.*, (234), 8(1991).
[49] *Animal Pharm.*, Supplement, (7), 1～4(1991).
[50] *Animal Pharm.*, (219), 12(1991); (203), 18(1990).
[51] *Animal Pharm.*, (182), 9; (184), 21(1989).
[52] *Animal Pharm.*, (236), 19; (271), 16(1993).
[53] US 4406893(1983), Nafissi-Vorchei, M. M. (Schering).
[54] *Animal Pharm.*, (183), 20; (192), 23(1989); (219), 25; (220), 25(1991).
[55] *Vet. Bull.*, **60**, 979, 5069, 7616, 8477, 8480(1990).
[56] 蒙文柱等，国外畜牧科技，(2)，2～8(1987)。
[57] EP 0115039(1984), Rösner, M. et al. (Hoechst).
[58] *Animal Pharm.*, (195), 8, 12; (198), 12; (201), 14; (205), 22; (211)19; (213), 21; (219), 22～23(1990); (220), 25; (221), 20; (224), 23(1991); (286), 15(1993); (292), 14(1994).
[59] *Vet. Bull.*, **60**, 286, 291(1990).
[60] *Animal Pharm.*, (178), 25; (180), 15(1989); (200), 22; (223), 20; (225), 24; (226), 19; (233), 22; (235), 21; (237), 7; (242), 19; (243), 7(1991).
[61] *Vet. Bull.*, **60**, 3545, 7611(1990).
[62] Bird, J., *Animal Pham.*, Review of 1991, (243), 9(1992); (296), 21; (300), 17; (310), 17; (311), 15; (315), 17(1994).
[63] *Animal Pharm.*, (283), 19(1993).
[64] 徐士新，中国兽药杂志，**25**(3)，41(1991)。
[65] *Vet. Bull.*, **60**, 4849, 4910, 5657, 6326(1990).
[66] US 4005218(1977), Janssen, M. A. C., Sipido, V. K. (Janssen Pharmaceutica).
[67] *Chemical Abstract*, **86**, 55186w(1977).
[68] *Chemical Abstract*, **96**, 199333w(1982).
[69] 范本伦，精细化工信息，(5)，3(1989)。
[70] *Vet. Bull.*, **61**, 381, 6516(1991).
[71] Mrozik, H. et al., *J. Med. Chem.*, **20** (9), 1225(1977).
[72] *Chemical Abstract*, **85**, 94100n(1976).
[73] *Animal Pharm.*, (207), 19; (215), 22(1990); (237), 20(1991).
[74] *Vet. Bull.*, **60**, 294, 4870, 4872, 8227(1990).
[75] US 4197307(1980); *CA*, **90**, 38919c(1979).
[76] *Animal Pharm.*, (187), 25(1989); (195), 26(1990).
[77] *Vet. Bull.*, , **60**, 4550, 8228(1990); **61**, 1282(1991).
[78] EP 0134984 (1985), Dorgan, R. J., Elliot, R. L. (Beecham).
[79] *Animal Pharm.*, (219), 12; (233), 22(1991).
[80] Doyle, C., *Animal Pharm.*, Review of 1993, 14(Supplement to issue 292, January 1994).
[81] US 4485117 (1984), Hudson, A. T. et al. (Wellcome).
[82] *Animal Pharm.*, (172), 21; (191), 21(1989).
[83] *Vet. Bull.*, **60**, 263, 3475, 4803, 5620, 6515, 8211(1990).
[84] US 3966725(1976), Reisdorff, J. H. et al. (Bayer); US 4219552(1980), Haberkorn, A. et al. (Bayer).
[85] Hagemann, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**(11), 743(1977).
[86] 武华，中国兽药杂志，**25**(3)，40～41(1991)。
[87] 赵树英等，中国兽医杂志，**16**(9)，29～30(1990)。
[88] *Animal Pharm.*, (175), 20, 23; (187), 21, 23; (189), 16, 24(1989); (229), 19; (237), 17, 19(1991).
[89] *Vet. Bull.*, **60**, 264, 924, 925, 1708, 2088, 2089, 2929, 3471, 3476, 4809, 6289, 8207(1990).
[90] EP 170316(1986), Boeckx, G. M. et al. (Janssen); *CA*, **105**, 60637c(1986).
[91] *Animal Pharm.*, (290), 20(1993).
[92] *Animal Pharm.*, (209), 22(1990); (227), 24(1991).
[93] *Animal Pharm.*, (244), 21(1992); (331), 21(1995).
[94] *Animal Pharm.*, (206), 19(1990).
[95] *Animal Pharm.*, (175), 20; (182), 9(1989); (220), 6; (236), 19～21; (237), 12～13; (242)(1991).
[96] 郭丰文，世界制药工业信息，1～12，中国化学制药工业协会、国家医药管理局情报所《国外药讯》编辑部，1993年7月。
[97] *Animal Pharm.*, (165), 19(1988).
[98] *Animal Pharm.*, (272), 16(1993).
[99] *Vet. Bull.* **61**, 5143(1991).
[100] *Animal Pharm.*, (268), 12(1993).
[101] *Vet. Bull.*, **62**, 2731(1992).
[102] 陈芬儿等，中国医药工业杂志，**22**(8)，344(1991)。
[103] *Vet. Bull.*, **63**, 4152(1993).
[104] *Animal pharm.*, (261), 18(1992).
[105] *Animal pharm.*, (269), 20; (270), 21; (276), 21(1993).

[106] *Vet. Bull.*, **63**, 5196(1993); **60**, 8499(1990).
[107] DE 2337340(1974), Berger, L. et al. (Hoffmann-La Roche).
[108] *Animal Pharm.*, (190), 10(1989).
[109] *Animal Pharm.*, (273), 20(1993).
[110] *Animal Pharm.*, (275), 20(1993).
[111] *Animal Pharm.*, (276), 21(1993).
[112] *Vet. Bull.*, **60**, 2943, 2115(1990).
[113] *Vet. Bull.*, **60**, 8502(1990).
[114] *Animal Pharm.*, (165), 19(1988).
[115] *Animal Pharm.*, (272), 16(1993); (253), 20(1992).
[116] *Vet. Bull.*, **61**, 5143(1991).
[117] 郑庚修等，中国医药工业杂志，**22**(1)，2～4(1991)。
[118] 王成，中兽医医药杂志，(6)，22(1993)。
[119] 中兽医医药杂志编辑部，中兽医医药杂志，(5)，10(1992)。
[120] 蒋次昇，中兽医医药杂志，(2)，17(1993)。
[121] 谢麟，中国兽药杂志，**27**(2)，51～52(1993)。
[122] 赵荣材，中兽医医药杂志，(5)，26(1992)。
[123] 陈艳新，中国兽医杂志，(2)，52～53(1990)。
[124] 李呈敏等编撰，《中药饲料添加剂》，北京农业大学出版社，北京，1994 年。
[125] *Animal Pharm.* Review, 13～14(1986); 16～18(1987); 13～14(1988); 12～13(1989); 8～9(1990); 8～10(1991); 7～9(1992).
[126] 陆承平，中国兽药杂志，26(1)，57～60(1992)。
[127] *Animal Pharm.*, (288), 11(1993).
[128] *Animal Pharm.*, (240), 19(1991).
[129] *Animal Pharm.*, (245), 16(1992).
[130] *Animal Pharm.*, (250), 14(1992).
[131] *Animal Pharm.*, (290), 20(1993).
[132] *Animal Pharm.*, (315), 18(1994).
[133] 健康报，1995 年 4 月 23 日头版头条。
[134] *Animal Pharm.*, (290), 20(1991).
[135] *Animal Pharm.*, (267), 17(1993).
[136] Blumfield, G., *Animal Pharm.*, Supplement, (23), 5～8.
[137] 孙安权、张少英，国外畜牧科技，**14**(4)，35～41(1987)。
[138] *Animal Pharm.*, (208), 1(1990); (256), 6(1992).
[139] 于船，中国兽医杂志，**16**(7)，35～36(1990)。
[140] 陈光华综述，中国兽药杂志，**27**(1)，53～55(1993)。
[141] *Animal Pharm.*, (268), 8～9(1993).
[142] *Animal Pharm.*, (163), 19(1988); (267), 17(1993).
[143] *Animal Pharm.*, (270), 21(1993); (276), 20(1993).
[144] *Animal Pharm.*, (282), 16(1993).
[145] 鲁安太、杨在清，畜牧兽医杂志，(3)，48(1990)。
[146] 金昌明摘译，国外畜牧科技，**15**(6)，12～14(1988)。
[147] 罗兰、赵克斌，国外畜牧科技，**16**(6)，3～6(1989)。
[148] 郭年藩摘译，国外畜牧科技，**18**(3)，29～32(1991)。
[149] 黄汉生译，精细化工信息，(10)，17～23(1989)。
[150] 徐士新译，中国兽药杂志，**25**(1)，52～54(1991)。
[151] *Animal Pharm.*, (217), 5(1990).
[152] US 3536712(1970), Keck, J., Kröger, G. (Bochringer Ingelheim).
[153] DE 2251914(1974), Engelhardt, G. et al. (Thomae).
[154] GB 2133986(1984), Anderson, D. B. et al. (Lilly).
[155] 张书江摘译，国外畜牧科技，**21**(1)，2(1994)。
[156] *Animal Pharm.*, (181), 22(1989); (210), 14(1990); (219), 8; (225), 19; (236), 24(1991).
[157] *Animal Pharm.*, Supplement, (6), 1～4 (April 1991).
[158] 沈维华摘译，国外畜牧科技，**18**(2)，46(1991); **18**(3)，2～4(1991)。
[159] 孙佩绚译，精细化工信息，(8)，44～45(1991)。
[160] *Animal Pharm.*, (178), 15(1989); (195), 8(1990); (224), 15; (237), 24(1991); (243), 5(1992).
[161] 刘凤洁，中国兽医杂志，**13**(5)，28～30(1987)。
[162] 徐士新，中国兽医杂志，**15**(2)，53～54(1989)。
[163] 杨锡林、张曼如，中国兽医杂志，15(8)，49～50(1989)。
[164] *Animal Pharm.*, (274), 22(1993).

基本参考文献

1. Rossoff, I. S., "Handbook of Veterinary Drugs", Springer Publishing Company, New York, 1974.
2. Sittig, M., "Veterinary Drug Manufacturing Encyclopedia", Noyes Publications, New Jersey, 1981.
3. Benjamin, P. L., Jr., "Veterinary Drug Index", W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1982.
4. 李美同、李玲、张子仪主编，《饲料添加剂》，北京大学出版社，北京，1991 年。
5. 阎继业主编，《畜禽药物手册》，金盾出版社，北京，1990 年。
6. 化学工业部科学技术情报研究所，《精细化学品手册》续编，274～298 页，796～840 页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1986 年。

shuxie he huihua cailiao

书写和绘画材料 Writing and Drawing Materials

滕名达 上海制笔实业总公司

1. **书写工具的发展** …… 1009
2. **中国墨** …… 1010
2.1. 性能特点 …… 1011
2.2. 品种 …… 1011
2.3. 制造工艺 …… 1011
2.4. 墨汁 …… 1011
3. **墨水、油墨** …… 1011
3.1. 主要组分 …… 1011
3.2. 质量要求 …… 1011
3.3. 自来水笔、绘图笔墨水 …… 1012
3.3.1. 鞣酸铁墨水 …… 1012
3.3.2. 染料墨水 …… 1012
3.3.3. 碳素墨水 …… 1012
3.3.4. 绘图墨水 …… 1013
4. **圆珠笔和油墨** …… 1013
4.1. 质量要求 …… 1014
4.2. 品种 …… 1014
4.2.1. 普通圆珠笔油墨 …… 1014
4.2.2. 太空圆珠笔油墨 …… 1014
4.2.3. 可擦圆珠笔油墨 …… 1015
4.2.4. 水性圆珠笔油墨 …… 1015
5. **记号笔和墨水** …… 1015
5.1. 彩色水笔墨水 …… 1015
5.2. 油性记号笔墨水 …… 1015
5.3. 荧光记号笔墨水 …… 1016
5.4. 白板记号笔墨水 …… 1016
5.5. 投影记号笔墨水 …… 1016
6. **铅笔和铅笔芯** …… 1016
6.1. 铅笔的分类 …… 1016
6.1.1. 木杆铅笔 …… 1016
6.1.2. 机械活动铅笔 …… 1016
6.1.3. 全塑铅笔 …… 1017
6.2. 铅笔芯的品种和质量 …… 1017
6.3. 石墨铅芯 …… 1018
6.3.1. 石墨粘土铅芯 …… 1018
6.3.2. 石墨树脂铅芯 …… 1018
6.4. 彩色铅芯 …… 1019
7. **经济概况** …… 1019
7.1. 笔类产品 …… 1019
7.2. 墨水、油墨 …… 1019
参考文献 …… 1019

书写和绘画材料是笔类产品的主要组成部分，在《化工百科全书》中则专指为书写和绘画工具配套的化学品。随着笔类新产品的不断出现以及它们对书写性能的逐步提高，笔用化学品的种类和质量都有很大的增加和改进。笔用化学品品种多、耗量少，但纯度要求高、经济效益好，已成为精细化工产品的组成部分。当前使用最多的化学品主要有中国墨，墨水、油墨和铅笔芯3个大类。

1. 书写工具的发展[1]

中国有着悠久的文化历史，早在春秋战国时期就已创造和使用一种以兽毛制成的书写工具，秦统一六国以后被统一命名为毛笔。

毛笔是书写汉字的主要工具。毛笔的发明和改进为中国丰富多采的书法艺术创造了必要的条件。中国历史上书法的风貌因时而异，这和各个时代毛笔的变化有着非常密切的关系。构成毛笔的主要部分是笔毛，装上笔杆就成了毛笔。能用来制笔的毛有山羊毛、兔毛、黄狼尾巴毛、鹿毛、貂毛、鸡毛，以至鼠须、人须、胎发等。

在国外，有用鹅的翎管削成尖形作为笔尖蘸墨书写的笔，叫做鹅毛笔。亦有用乌鸦或天鹅的毛来制造。这种用禽鸟羽毛制作的羽毛笔曾在欧洲流行了很长的一段时间。羽毛笔和鞣酸铁墨水的出现引起了西方各国书写字

体的变革，对文化历史的发展发生了很大的影响，许多经典巨著和文艺名著就是依靠羽毛蘸上墨水记录下来流传至今的。

虽然羽毛笔流行了很长一段时间，但它不耐磨，为了延长使用时间，人们改用金属材料制造笔尖，如黄金、铁片，亦有用钻石、宝玉的，但一般多用钢材制成，叫做钢笔。

用蘸水钢笔写字需要配带墨水，携带不便，随着用笔次数的频繁和书写字数的增加，需要有一种使用简单、携带方便的笔，这就推动了人们对蘸水写字笔的变革。19世纪初，英国人发明了一种在笔杆内能储放墨水、在书写时靠开动小孔开关使墨水能自动流出的笔。1883年华脱门（L. E. Waterman）采用橡皮笔胆储水，这就是自来水笔的开始。以后经过100多年的不断努力，逐步应用了物理学中毛细引力作用、地球引力作用和真空现象等原理，在出水、储水和吸水等方面做了改进，使自来水笔成了世界各国最常用的书写工具之一。

铅笔的发明已经有400多年的历史了。由于构造简单、使用方便和价格低廉，并能满足设计、测绘、作画和书写等多种用途的要求，受到了人家的重视。

世界上第一支铅笔是在英国出现的。它是把石墨矿锯磨成条子后嵌在两片合起来的木头槽中或卷上绳子制成的。因为这种矿物外表很像铅，所以叫做铅笔。由于高纯度的石墨矿很难得到，矿藏有限，限制了铅笔的生产。到18世纪末，法国化学、物理学家孔泰（Nicalas Jacques Conte）在奥地利陶器生产者的协作下，把含量不高的石墨矿粉末用水淘洗，提高了石墨纯度。他们利用粘土作为石墨细粉末的粘结剂，并通过高温烧结来制造石墨铅芯，这一发明使铅笔工业摆脱了原料不足的困境，又可制得各种硬度不同的铅芯，为铅笔工业的大发展创造了有利条件。这就是铅笔生产中有名的孔泰法，在目前仍广为应用。

铅芯外面的木材主要是为了保证铅芯便于使用，随着铅芯的磨损，要不断卷削外面的木材，所以铅笔用的木材除有很好的加工成形性能外，还要满足使用中便于卷削的要求。世界上最适宜作铅笔用的木材是出产在北美洲的红柏。因为主要用于铅笔制造，所以亦叫铅笔柏。

随着铅笔消耗的增加，在19世纪中叶，欧洲就有人设计利用机械方法使铅芯能自由伸缩并随着书写磨损而进给的活动铅笔。但是这种活动铅笔因铅芯粗大（直径约2mm），书写时仍需削尖，使用麻烦。经过不断改进，铅芯直径逐步趋向细小。

但是，铅芯越细，硬度减低，就容易折断，而增加硬度又会使铅芯中石墨浓度降低。由于化学工业的发达，世上出现了树脂铅芯，矛盾得到了较好的解决，这种活动铅笔受到了很大的欢迎。

最早的圆珠笔专利是1895年出现的，以后匈牙利人莱兹比洛（Laszlo Jozsef Biro）根据油性渗透原理，对圆珠笔进行了改进，于1937年取得了专利，并在阿根廷投产制造。那时这种笔还存在油墨渗漏、容易干涸和字迹褪色等质量问题，但由于圆珠笔生产工艺简单，适宜大量生产，产品使用方便，价格低廉，尤其是能够用来复写等优点，经不断改进，产量每年都有较大幅度的增加。当前已是广泛使用的书写工具。

由于圆珠笔油墨是一种粘稠性物质，随着温度的变化粘度也会发生较大的变化，常常因外界温度的变化使圆珠笔发生写不出或者渗漏、"冒油"的现象，影响使用。要从根本上解决这一问题，只有降低油墨的粘度，使油墨接近墨水的粘度，以减少温度改变对它的影响，这样就出现了一种叫做墨水圆珠笔的新的书写工具，它具有圆珠笔的笔头和圆珠笔的书写性能，而又有水笔的储水结构和出墨优点，这种笔的出现为简化自来水笔生产和改进圆珠笔的基本缺陷打开了一条新的出路，当前正在发展中。

60年代航天工业发展以后，美国Fisher公司研制成功一种在失重条件下能够书写的工具，称为太空笔、宇宙笔或加压圆珠笔。它采用与普通圆珠笔类似的结构，但是金属笔芯在加入油墨以后尾部封闭，并压入气体，使油墨经常处于加压之下，这种加压笔芯的出现，为圆珠笔发展新品种提供了条件，如可擦圆珠笔。

高分子工业的迅速发展使书写工具的生产发生了很大的变化。已有用化学纤维来代替兽毛、用塑料来代替竹杆制成的毛笔。尤其是长期来必须依靠金属制造的笔尖和笔头已采用塑料来制造。这种塑料笔头不但结构简单，原料价格低廉，生产可以连续化，而且书写舒适、出水流畅，使用性能能满足各方面的需要，在玻璃、陶瓷、塑料、皮革、木材和织物等表面都可书写。塑料笔头能软、能硬，可粗、可细，以适应不同书写的要求，如签名笔、记号笔和彩色水笔等都是用塑料笔头的新品种。根据近年来的统计分析，这种塑料笔头制成的书写工具的产量和销量每年都有较大幅度的增长。古老的利用天然材料制得的石笔、粉笔和蜡笔，已经逐渐让位于利用合成材料经过复制的新的书写工具。各种记号笔、记录笔、绘图用笔和投影用笔已出现，配上各种墨水，在任何表面能够书写或写后可擦或自动消色的笔的生产已成为可能。随着科学技术的不断发展，人类记录、保留和传递文字信息的书写工具必将日新月异，其发展前途无限。

2. 中国墨

中国书画用墨的诞生和发展源远流长。早在5000多年前的新石器时代，我们的祖先就用天然黑色矿石作为绘陶颜料。据史籍记载中国墨始于西周。秦汉以后墨的制作有所发展。

2.1. 性能特点

中国的文具有独创的品格和优良的传统，中国的笔、墨、纸、砚自古被称为“文房四宝”，悠久的祖国历史和灿烂的民族文化都依赖它们的功能而传播，古代许多书画名作最终是以留在纸上的墨迹作为作家的艺术表现形式和鉴赏的依据，所以“纸寿千年”“一点如漆”就显得特别重要。

由于制墨原料的改进，一锭佳墨具有质坚如玉、色泽黑润、历久不褪、舐笔不胶、入纸不晕、香味浓郁、落纸如漆、书写自如等优点。墨的优劣主要以“烟细、胶轻、色黑”为佳。用作绘画，墨色要能分浓淡层次。

2.2. 品 种

墨的品种可分为两大类，即实用墨类和观赏墨类。实用墨类又分黑色墨、彩色墨和药墨。黑色墨又分油烟墨、松烟墨和炭黑墨。

油烟墨：是用桐油等动植物油精炼成烟，拌以皮胶、冰片精制而成；

松烟墨：是用优质松烟、皮胶作主要原料制成；

炭黑墨：是用优质工业炭黑、皮胶或骨胶制成。

2.3. 制造工艺

中国古时制墨方法是用松取烟制成松烟墨。明代以后用油烟制墨，油烟制墨主要用桐油、麻油、猪油等动植物油为原料，用以燃烟，同时加以广胶、麝香、梅片、珍珠、冰片等名贵中药香料等制成。名墨面上镌刻有名人的绘书或题诗，并加描金。因此，中国的高级墨不仅是一种书写材料，并且是具有独特民族风格的艺术品，用它书写或绘画，可以保存而不变质。

现代制墨主要工艺过程为：炼烟、刻模、和料、成型、晾墨、打磨、描金、制盒、包装，共九道工序。

中国墨的产地主要是安徽、北京、上海，安徽省歙县（今属黄山市）是徽墨的发源地，享有“墨乡”“墨都”之称。

2.4. 墨 汁

墨汁是中国的一种传统书写材料，为使用中国墨带来了方便。墨汁由炭黑、骨胶和水3种主要材料以及各种添加剂调合而成。炭黑要求颜色黑、粒子细、亲合力强，而骨胶在墨汁中起悬浮炭黑、调整浓度和胶合等作用，有助于增强遮盖力和光亮度，同时墨汁还要没有墨粒、渣滓、气泡和臭味；对艺术用墨汁则要求墨色好、浓淡适宜才能有很好的艺术效果。

一般墨汁配方，%：

炭黑	6～8
固体胶	8～10
纯碱	0.3～0.4
防腐剂	1～2
助剂	1～1.5

加水稀释至100%。

3. 墨水、油墨[2]

墨水（ink）是使用最广的书写、绘图和记号材料，在国外亦可通称为书写液体（writing fluid）或记号液体（marking fluid）。中国对墨水中粘度较大或粘稠状有色液体则称为油墨，如圆珠笔油墨。

3.1. 主要组分

从古埃及起，用植物、动物和矿物的各种颜色汁液和悬浮液作为书写用墨水，其中有茜素、靛蓝、商陆浆果、胭脂虫和乌贼的墨汁等。以后用可溶性铁盐，如硫酸亚铁加上丹宁萃取水溶液配制的墨水直接写在纸上，颜色浅淡，放置后逐渐变深，而且不溶于水，不易褪色。为了使书写时有较深的颜色，在水溶液中常加入一定数量的水溶性蓝染料，这就是目前使用最多的蓝黑墨水，已有几百年历史了。

染料工业发展起来以后，各种颜色的彩色墨水相继问世。彩色墨水可按溶剂体系分为两大类：一类是以水为溶剂的墨水，这种墨水主要是水溶性染料加上甘油、乙二醇和表面活性剂配成；另一类是以有机溶剂为介质，采用醇溶性染料或微细的颜料粒子，加上合成树脂配制而成。黑色的墨汁和碳素墨水，则是炭黑微粒在水中的悬浮液，加上各种胶类和表面活性剂而成。

构成圆珠笔油墨的化学品主要是色材，即各种色基；合成树脂，包括醇酸树脂、酮类树脂、二甲苯树脂、顺丁烯二酸树脂或磺酰胺树脂；以及溶剂，如苯甲醇、乙二醇苯醚、乙二醇苄醚和乙二醇等3部分组成。一般高级的圆珠笔油墨为了提高性能，在配方上对以上3个组成部分大多采用几种混合物。如为了调节色泽，提高色度，常用2～3种不同染料。而混合树脂或混合溶液就更普遍了。另外，为了改进圆珠笔油墨的流变性能，加入粘度调节剂、表面活性剂；为了提高书写润滑性，也常加入少量油类或润滑剂。同时，为了延长贮放寿命，提高稳定性，又常加入防腐剂和抗氧剂等。其他如生产香味油墨，则更需要采用不同的香精、香料。

3.2. 质量要求

归纳现代书写用笔，对书写材料的技术要求可以有以下几点：

（1）在使用过程中，要有助于出水流畅，手感舒适，书写自如，书写间歇时笔尖裸露存放一定时间后仍能出墨、不断水、少断水，能贮放较长时间而不变质。

（2）书写后，墨迹色泽明显悦目，辨认省力，彩色要求明亮鲜艳。

(3) 墨迹能保存较长时间，不变色、不褪色，遇水、油或一般化学药品不渗化、不模糊，特殊产品则又要求有可擦性、可洗濯性或一定时间内自行消色等性能。

(4) 对笔内零件（金属或非金属）无破坏或腐蚀作用。

(5) 不损伤纸张或其他书写表面，并有一定的附着力，轻微摩擦不脱落、不模糊。

(6) 对人体，特别对儿童用笔的书写材料，要无毒、无害、无刺激性气味。

3.3. 自来水笔、绘图笔墨水

一支好的自来水笔首先要出水流畅，书写时不断水，感觉圆滑舒适，同时有一定的吸储墨水能力，吸水结构牢固，使用方便，当一般温度变化或受冲击时能不滴水、不漏水。中国标准QB/T 1745—93中对技术要求有：色度，不溶物（mm），扩散度（级），耐水性，耐晒性，稳定性，间歇书写（min），pH值和外观（见图1）。

当自来水笔笔尖采用粗细不同的金属细管时就形成专用于绘图的绘图笔。根据国际标准ISO 9175—1（1988）规定，针管笔头按线迹宽度和色标可分为：0.13mm（紫），0.18mm（红），0.25mm（白），0.35mm（黄），0.5mm（棕），0.7mm（蓝），1mm（橙），1.4mm（绿）和2mm（灰）（见图2）。

3.3.1. 鞣酸铁墨水

鞣酸铁墨水亦称蓝黑墨水，具有由蓝变黑、经久不褪的特点，是中国自来水笔、蘸水笔最常用的书写墨水。其中铁含量的多少影响墨水的变黑、耐晒和耐水等性能，但过高的铁含量会引起墨水稳定性下降，产生沉淀和色泽变暗等。一般鞣酸铁墨水多加入无机酸（硫酸）以提高墨水的稳定性，同时有助于酸性墨水蓝染料的充分显色，但墨水的酸度必须有所控制，以防止对金属笔尖的腐蚀。

典型配方，g：

	配方1	配方2
单宁酸（75%±3%）	3.6	5.4
没食子酸（95%±5%）	3.6	1.8
硫酸亚铁（96%±3%）	6.5	6.0
墨水蓝（100%±2%）	4.8	5.0
硫酸（95%±3%）	2.4	2.5
甘油（密度>1.25g/cm³）	3.2	3.5
福尔马林（甲醛>37%）	0.7	0.5
苯酚（石炭酸）（95%±5%）	1.0	1.0

加水稀释至1L。

为防止腐蚀可加入防腐剂，为减少渗化可加入树脂。

3.3.2. 染料墨水

染料墨水实际是一种或几种染料并加上其他辅助原料的水溶液，问世先于鞣酸铁墨水，适用于一般文字的书写记录，字迹不够耐久。国外特别是欧美等国生产的蓝黑墨水，绝大部分是染料蓝黑墨水，虽耐水性差，但由于不能被氧化的鞣酸铁盐存在，因此长期稳定性好，字迹不变色，酸度低。

染料墨水有纯蓝、红、绿、黄、紫、橙等色别，其中以纯蓝和红为常用。纯蓝墨水以酸性墨水蓝为主要成分而配制，其浓度不超过1%。由于其水溶性特别好，亦称为"可以洗去的蓝墨水"。常用以制造红墨水的染料有曙光红A和酸性大红G等。在染料墨水生产中，除使用单一染料外，亦可2～3种染料调合使用，以获得更好的效果。

3.3.3. 碳素墨水

碳素墨水是以炭黑为主要成分的书写墨水。碳墨的化学稳定性极强，在常温常压下不与任何物质起化学反应。碳素墨水的黑度、着色力、遮盖力都很高，书写后的

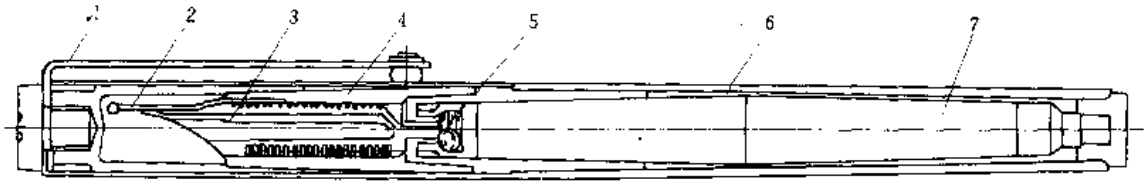


图1 装有墨水囊的自来水笔

1—笔套、夹；2—笔尖；3—笔舌；4—笔项；5—墨水囊球塞；6—笔杆；7—墨水囊

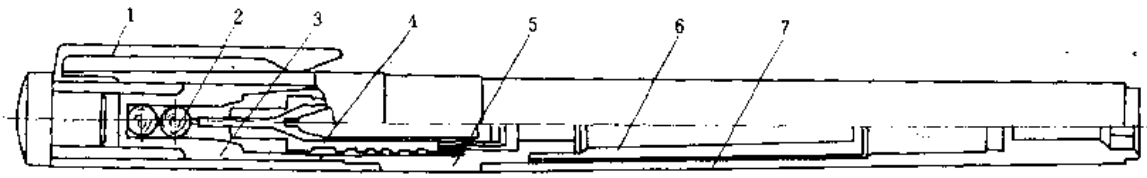


图2 针管笔头绘图笔

1—笔套、夹；2—密封球；3—密封套；4—绘图笔头；5—联接螺纹；6—墨水管；7—笔杆

字迹，在耐水、耐晒、耐化学药剂等方面远远超过了鞣酸铁型蓝黑墨水和圆珠笔油墨，除可作一般书写外，主要用于保存性文件的记录，并可供绘图等使用。

制造优良的碳素墨水，炭黑要预先进行氧化处理，使这种憎水性物质变为亲水性物质，以有助于墨水质量的提高。最关键的是炭黑的研磨细度越细，覆盖面积越大，则色泽越深。因此，炭黑粒径的大小不但直接影响到色泽深度，而且与墨水的长期稳定性有密切的关系。同时它还会影响到墨水的书写流利性。

基本配方，g：

炭黑	5～6
丙烯酸树脂	0.4～1.0
甘油	4～8
乙二醇	2～4
表面活性剂	1～2
苯酚（石炭酸）	0.4～0.5

加水稀释至 1L。

3.3.4. 绘图墨水

早在公元前印度等地就出现一种用天然虫胶和动物胶的碱溶液作为悬浮液的黑色绘图墨水，称为 India Ink。目前虫胶已被聚丙烯酸酯所代替，动物胶亦已改用聚乙烯醇、甲基纤维素、羧甲基纤维素等高分子化合物和各类表面活性剂。最常用的防腐剂是苯酚，亦有的采用其他毒性较小的化合物。炭黑和各种添加剂经滚轧、球磨和均质后，经贮放或离心制得的绘图墨水有较好的稳定性。为减少墨水在笔头上的干燥引起阻塞，可加入一定的抗干燥剂，主要为尿素和其衍生物；当然这亦会使笔迹在图纸上干燥速度变慢。为提高墨水粘稠性，亦可加入丙三醇、低分子量聚乙烯醇等。

绘图墨水专用于针管绘图笔和电脑绘图仪，在纸面上干燥后能形成难溶于水、不褪色的膜层。国际标准 ISO 9957—1（1992）对绘图墨水要求有：线条宽度，光学密度，干燥时间，附着力，可擦性，耐水性，耐褪色等指标。由于电脑绘图速度不断加快，绘图墨水的出水速度亦有很大的提高，同时绘制的图纸要能满足如蓝图、缩微摄影和静电复制等常用的复制技术要求。

近年来已多采用透明的塑料薄膜作为绘图材料，由于这些材料表面不亲水和不吸水，所以绘图墨水需采用溶剂制造以提高笔迹在薄膜表面的牢度。

4. 圆珠笔和油墨

构成圆珠笔主体的是内储油墨的笔芯，简易圆珠笔一次性使用，普通圆珠笔可以换芯再用（见图 3）。为使用方便，笔杆内装有可供笔芯伸缩的结构件（一般多做动或旋转传动）（见图 4）。笔芯由球珠、球座体和油管（金属或塑料）组装而成。

普通圆珠笔笔芯孔径为 2～2.5mm，内装油墨 0.3～

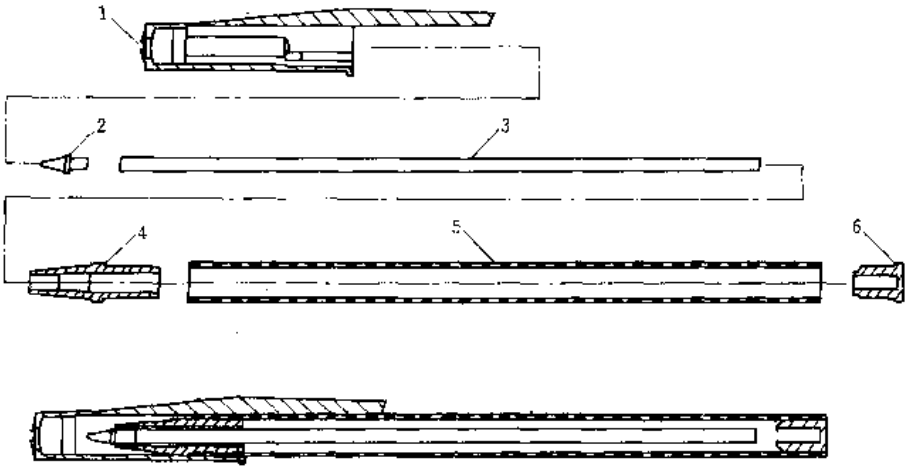


图 3　普通圆珠笔构成图

1—笔套；2—球座体；3—油管；4—接头；5—笔杆；6—尾塞

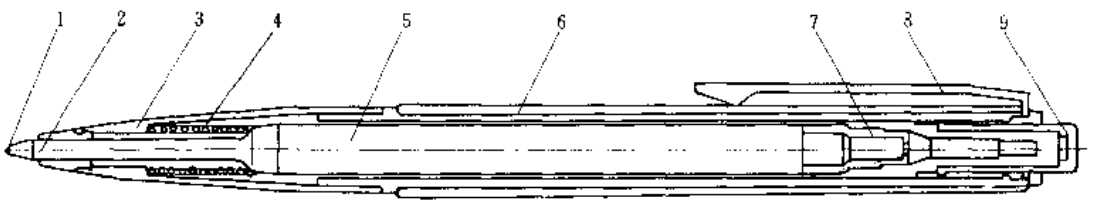


图 4　具有笔芯伸缩结构件的圆珠笔

1—球珠；2—球座体；3—笔项；4—压缩弹管；5—笔芯；6—笔套；7—伸缩结构件；8—笔夹；9—散头

0.4g，可连续书写约800～1200m。孔径为5mm的大笔芯可装油墨1.5g。

常用笔芯两头与大气相通，利用重力出墨。为了防止油墨从笔芯尾部流出，通常在油管内的油墨表面上加一层薄薄的油脂状物质，这种粘稠液体与油墨不会混溶，当笔芯中油墨因使用而逐步减少时，它能随着油墨一起下移，这就是液体浮塞。也有采用一种作用相同的泡沫状塑料加在油墨表面，这就是固体浮塞。当笔芯平放或倒置时，这些浮塞能增加阻力，防止油墨向尾部流出。同时浮塞也能减少油墨中溶剂挥发和防止油墨的氧化和吸潮，防止油墨发生变质。

制造液体浮塞的原料，主要是在航空油、机油中配以用氢氧化锂与硬脂酸或环烷酸制得的锂皂、烷皂而成。

4.1. 质量要求

圆珠笔用油墨是决定圆珠笔好坏的主要因素，使用圆珠笔能留下清晰的字迹，就是依靠油墨在纸张上的着色作用。圆珠笔油墨的质量要求，不仅是书写的字迹要色泽鲜艳、深浅适宜，而且能持久地固着在纸上，不褪色、不模糊、不扩渗，就是遇到水、油甚至酸、碱性物质都不变色，仍旧保持字迹清晰。在使用过程中，油墨还在球珠与球座间起着润滑作用，要求能使书写时手感舒适，减少磨损，延长笔头寿命。当圆珠笔搁置一段时间后再写，无严重的"封口"而产生写不出的毛病，油墨本身则要求纯洁度好、稳定性高，在长期贮放中能不变质、不析出固体结晶，同时对笔头没有腐蚀作用，对塑料油管没有溶胀作用。

最早对"圆珠笔书写油墨"提出质量要求的是美国联邦标准TT-I-562，发表于1950年6月。中国对圆珠笔用油墨重视耐晒、不渗化等档案书写用的质量要求（QB 937—84）。

4.2. 品 种

随着圆珠笔的发展，产生了许多专利，但是它的基本设计是不能作为专利的。当前使用的大多数圆珠笔芯式样和笔头结构都是基本相同的，其主要差别就在于灌入的油墨不同而已。

4.2.1. 普通圆珠笔油墨[3]

早期圆珠笔油墨以油溶性染料和氧化蓖麻油或加入油溶性树脂配制而成，色泽鲜艳、着色力强，但耐晒度差、书写字迹易渗化，现已较少采用。

（1）染料 圆珠笔油墨用染料分为油溶性和醇溶性，选择时最主要的是溶解性，同时要求色泽鲜艳、鲜明、浓度高，两种以上染料混用时应相互不发生化学反应，为保证书写浓度，用量可高达40%。中国圆珠笔蓝染料采用酞菁蓝经磺化后再与盐基品蓝相接而成。长期以来证明采用这种染料的蓝油墨耐晒性能较好，字迹在水中浸泡不渗化。

（2）树脂 树脂在油墨中的作用主要是调节油墨粘度，提高字迹坚牢度和增加润滑性，使书写手感舒适。常用的树脂有醇酸树脂、酮类树脂、二甲苯树脂、顺丁烯二酸树脂和磺酰胺树脂等。为了调节油墨的粘度和弹性，提高油墨拉丝性，亦常加入PVP树脂（PVP为聚乙烯基吡咯烷酮，polyvinylpyrrolidone）。

（3）溶剂 溶剂用以溶解树脂和染料，要求无色。溶剂的蒸气压太高则容易挥发，使固体物料在笔头尖端析出，堵塞出油或球珠不能转动。常用的溶剂种类很多。选用时主要依溶剂沸点、蒸气压、凝固点以及染料的溶解性来选用，主要有苯甲醇、乙二醇苯醚、乙二醇苄醚、1,5-戊二醇、1,3-丁二醇、己二醇等。由于圆珠笔在使用中环境温度以及湿度有所变化，所以油墨配方中大多用混合溶剂，但要调整好溶剂配比。

（4）助剂 圆珠笔油墨中助剂用量很少，但助剂常常不是单纯化合物，而是一种商品配方。每种助剂都可能具有多种功能。助剂的化学组成多数为长链脂肪衍生物，带有表面活性，包括阳离子、阴离子、两性离子、非离子4型都有。助剂在油墨中起着润滑、增稠、减稠、粘结、分散、乳化及杀菌等作用。近年来，助剂品种及类型日新月异，圆珠笔油墨的质量随之各显特色。

圆珠笔油墨的性能应适应圆珠笔的结构而有所不同。一般普通圆珠笔用油墨的粘度约10～20Pa·s，表面张力（20℃）约为40mN/m。

常用圆珠笔油墨主要组成，%：

染料	25～30
树脂	35～40
溶剂	30～35
三乙醇胺	3～5
表面活性剂	0.5～1
PVP树脂	0.4～0.5

4.2.2. 太空圆珠笔油墨[4]

通常圆珠笔是两头通向大气的，当笔头朝上书写或书写角度朝上使油墨受重力作用倾向笔的尾部时，经过一段时间书写到原积储在笔头的油墨用完时，球座和油管间形成中孔，空气进入间隙，因此圆珠笔（亦包括自来水笔）都不能笔头朝上作正常书写。太空圆珠笔是能用于失重条件下的书写工具。太空笔芯尾部密闭，并充入压缩气体，常用的有空气、氮气或二氧化碳等，压力约304～405kPa（3～4atm）。太空笔芯尾部充入压缩气体后，笔芯内油墨始终处于受压状态，所以加压笔芯需要有能经受较大的压力而不致在笔头处形成漏油的粘度高达100～150Pa·s的特种油墨。但是当球珠滚动时，它却又能在球珠表面形成均匀的薄膜并顺利地跟着球珠引向纸

面，这就要求这种油墨有很好的触变性能。目前已发展了一类触变剂，当加入油墨后能改善油墨的触变性能，它们有氢化蓖麻油、气相二氧化硅和高粘度PVP树脂等。

4.2.3. 可擦圆珠笔油墨[5]

毛笔用墨，自来水笔用墨水，圆珠笔用油墨，这些显色材料都与纸张有一定的坚牢度，使所写所画的文字图案能够长期保留起来。只有石墨铅笔书写的字迹可以用橡皮轻易擦去，这主要是因为石墨写到纸上后只是固体石墨粉末附着在纸张的表面上，根本没有渗入纸张的纤维内，所以当橡皮摩擦时很容易地被去掉。根据这一原理，已制成了短期内不渗入纤维的油墨，同石墨一样可以用橡皮擦掉，用它装入圆珠笔芯制成的就是可擦圆珠笔。

这种可擦油墨以橡胶为主体，其分子量高达100000～900000，溶于沸点高低不同的混合溶剂中，加入约20%超细的颜料粉末。书写后油墨内低沸点溶剂挥发，立即干燥，短时间内油墨浮于纸面，用橡皮很易擦去，但经过一定时间后高沸点溶剂带着色质慢慢渗入纸张纤维内，这时字迹就较难擦去。为了改善书写性能和调节可擦性，在油墨配方中可加入润滑剂和分散剂等。由于以橡胶为主体的油墨粘弹性强，笔芯必需加压。

4.2.4. 水性圆珠笔油墨

圆珠笔由于书写耗用的油墨量很难与带向纸面的油墨量相平衡，经常出现过剩的油墨积聚在球座边上，尤其是稠质油墨随温度变化而必然发生粘度变化和流动性变化，更是加剧了“冒油”现象的发生，这就使圆珠笔带有难以克服的缺点。此外，通常圆珠笔用油墨中颜料溶解度的变化、贮放中性能的改变，都可能引起笔头阻塞，形成写不完、写不出等毛病。美国和日本的许多制笔厂都在大力发展采用液体墨水的圆珠笔，它既保持了圆珠笔的书写性能，又避免了圆珠笔中难于克服的缺点。

由于塑料球座水性圆珠笔耐用性差，目前仍多用镍白铜或不锈钢作为球座的材料，一般水性圆珠笔采用由聚酯纤维包束成的纤维储水芯作为吸水材料（长度80～100mm），经引水芯与球珠接触，供应书写用墨水。亦有采用多环槽储水器以代替纤维储水芯和引水芯的结构。

适用墨水的基本配方，g：

聚乙二醇	200～300
水溶性染料	20～80
表面活性剂	5
阻蚀剂	5
防腐剂	2

加水稀释至1L。

利用球珠滚动带动有色材料进行书写的圆珠笔是当前最常用的书写工具。随着化工技术的进步，新书写材料不断出现，圆珠笔的书写性能和使用范围有了很大的提高和发展。近年来，水性圆珠笔（亦称滚珠笔、宝珠笔）的产量，在日本已与普通圆珠笔的产量并驾齐驱。最近，胶冻状颜料型水性书写材料又试制成功，这必将进一步促进新的圆珠笔的出现。

5. 记号笔和墨水

记号笔主要用于标记记录、绘画和一般书写。笔头有4种类型：①由毡毛加工成型；②超高分子量聚乙烯粉末烧结成型；③聚酯等合成纤维粘结而成；④聚甲醛塑料挤出成型。墨水储藏多采用纤维储水芯，笔杆多用金属或聚丙烯塑料制成（见图5）。由于灌装的墨水不同，记号笔的用途各不相同。

5.1. 彩色水笔墨水

彩色水笔由6色、12色、24色和36色等不等色别配套而成，有良好的附着性能，能在多种表面书写，主要用于作画、标记等。因深受青少年欢迎，近年有很大发展。彩色水笔墨水的基本成分为染料、助剂和水。染料要求有显色力，在水中溶解度一般为5～15g/100mL，水溶性染料可以采用酸性、直接性和碱性染料，但为了防止同一品种彩色水笔中不同色别墨水间的相互反应，原则上多采用同一类型染料。对儿童用的彩色水笔更要求符合安全卫生条件。

5.2. 油性记号笔墨水

彩色水笔墨水字迹一般易褪色，不耐水。为了适应包装箱面和露天堆放货物识别标记的需要，目前已有一种能在金属、塑料、皮革、木材、织物、玻璃和陶瓷等表面书写并有一定坚牢度的油性记号笔。油性记号笔墨水采用油溶性（醇溶性）染料，加上一定的成膜剂。常用溶剂早期多为甲苯、二甲苯，但有一定毒性，目前已改用少毒、

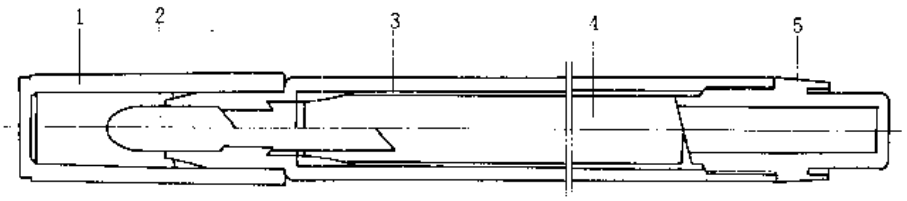


图5　典型的记号笔构成

1—笔套；2—书写笔头；3—笔杆；4　纤维储水芯；5—尾塞

无害的溶剂代替。油性记号笔根据不同表面的需要可有6～8种不同色别。

5.3. 荧光记号笔墨水

荧光记号笔墨水由荧光染料、荧光引发剂和溶剂等组成，一般有橙红、漆绿、嫩黄、天蓝4种颜色，全是透明浅色，主要用于书籍、文字资料上划线标记，以引起醒目作用。

基本配方，g：

荧光色素	5
荧光引发剂（PVP树脂）	35
乙醇、乙二醇	350

加水稀释至1L。

5.4. 白板记号笔墨水[6]

白板笔墨水是一种能在非吸附性表面光滑的硬板上书写而又容易擦掉的书写墨水，广泛应用于教学、学术交流领域。白板笔墨水由溶剂、可溶性树脂、助剂及分散其中的颜料（或染料）4部分组成。溶剂可以有低级醇类、乙酸酯类、甲基异丁基酮、混合二甲苯等；树脂为成膜剂，常用有纤维素衍生物、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛树脂等；助剂则多为表面活性剂。

典型配方，%：

颜料	3
树脂	3.5～5
助剂	10
混合溶剂	82～85

5.5. 投影记号笔墨水[7]

投影记号墨水是供在非吸水性、不亲水的无色透明塑料薄膜上书写的材料，字迹能通过投影仪灯光清晰地投影在白色平面上，同时薄膜上字迹书写后易干，并能方便地擦除，重新书写。

投影记号墨水主要有水型和醇型两种。

水型典型配方，g：

染料	35～40
乙二醇	7～8
季戊四醇	6～10
异丙醇	150～160
表面活性剂	1
苯酚	1～2
PVP树脂	10～24

加水稀释至1L。

6. 铅笔和铅笔芯[8]

铅笔作为书写和绘图工具，主要依靠铅笔芯。由于铅笔芯的不同，使铅笔能适应不同书写和绘图的要求。

6.1. 铅笔的分类

6.1.1. 木杆铅笔

木杆铅笔是在铅笔芯外包以木材的书写工具。中国GB 149—87规定：无皮头铅笔长172～180mm，中心为铅芯。根据铅笔芯的化学组成和性能特点，木杆铅笔一般可分为以下几种。

（1）石墨铅笔 采用以石墨和粘土加工成的黑色铅笔芯，铅笔芯根据硬度不同，其直径为1.5～3.6mm，圆笔杆外径为5.7～7.9mm。它是当前生产最多的铅笔。

（2）颜色铅笔 其笔芯采用以染料、颜料或金属粉末制成。铅笔芯根据红、蓝或彩色不同，其直径一般在2.0～4.4mm之间，圆笔杆外径则在7.6～10mm之间。主要用于绘画、作图。

（3）特种铅笔 其笔芯以各种不同用途的材料制成，如复写用的变色铅笔、美术用的炭画铅笔、医疗化妆用皮肤铅笔以及能在各种表面书写的特种铅笔。

中国用于制造木杆铅笔的木材主要是东北产的椴木（*Lindon*），经开解、切板、染板、烤板等工序制成铅笔板，常用尺寸为183mm×68.5mm×4.6mm（其厚度为铅笔的一半）。把铅笔板经过刨槽、胶芯、刨杆制成白杆铅笔，再经表面装饰、机械加工制成成品。

6.1.2. 机械活动铅笔[9]

机械活动铅笔不用木材，不需卷削，可依靠补给铅笔芯进行书写或绘图。中国QB 1023—91按活动铅笔出芯结构的不同将机械活动铅笔分为脉动式和埋芯式两种。配套所用铅芯规格有0.35、0.50、0.7、1.0、1.4和2.0mm 6种。

最常用的脉动式细芯活动铅笔构造有4种，如图6～图9所示。

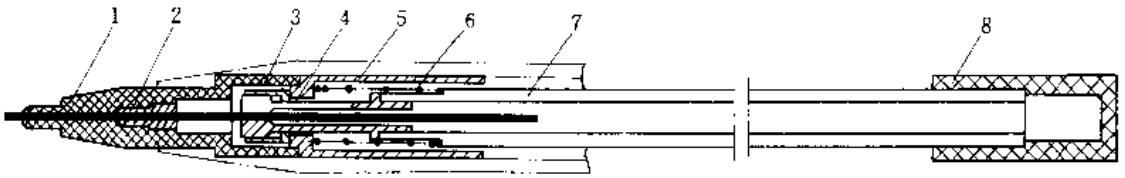


图6 机芯插配式脉动活动铅笔

1—尖套；2—阻尼圈；3—锁紧箍；4—卡头；5—内套；6—弹簧；7—铅芯管；8—撅头

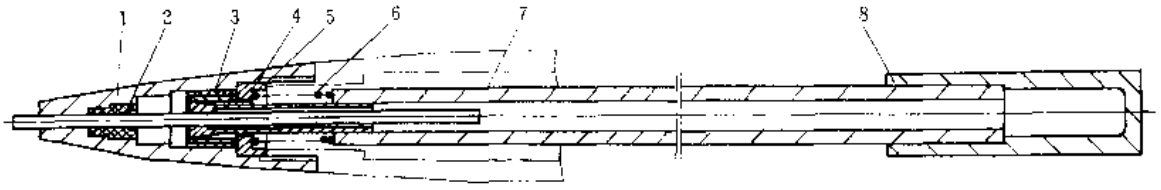


图 7　机芯前装式脉动活动铅笔

1—尖套；2—阻尼圈；3—锁紧箍；4—卡头；5—垫圈；6—弹簧；7—铅芯管；8—撤头

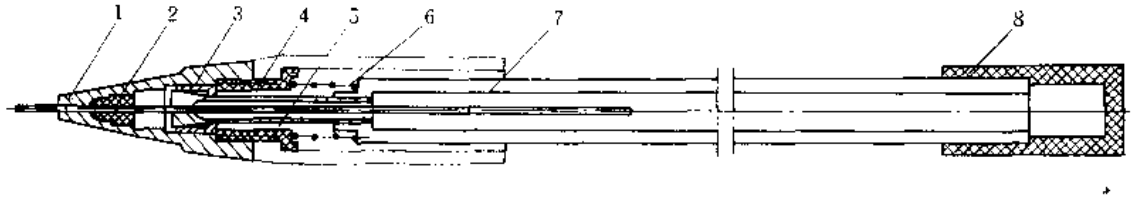


图 8　机芯后装式脉动活动铅笔

1—尖套；2—阻尼圈；3—锁紧箍；4—卡头；5—联接螺纹；6—弹簧；7—铅芯管；8—撤头

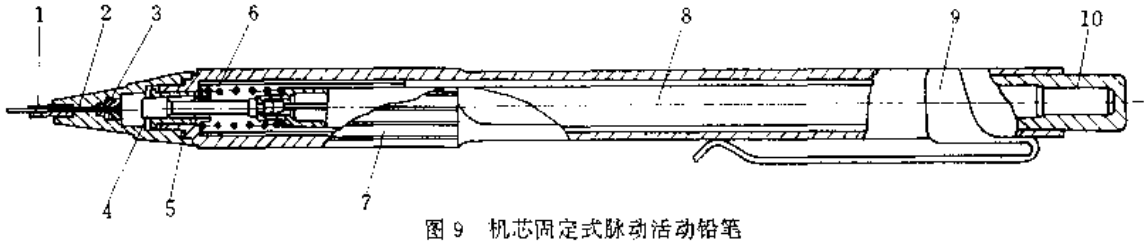


图 9　机芯固定式脉动活动铅笔

1—护芯管；2—尖套；3—阻尼圈；4—卡头；5—锁紧箍；6—弹簧；7—笔杆；8—铅芯管；9—笔夹；10—撤头

6.1.3.　全塑铅笔

将石墨和热塑性塑料混合，采用挤出成型形成铅笔芯，其外壳则采用热塑性塑料经发泡等处理，随塑料铅笔同时挤出成型。这种一次成型的全塑铅笔大大简化了铅笔的加工工序，产品可以有任意的长度，其书写和卷削性能类似于木杆铅笔，但目前产量有限。

6.2.　铅笔芯的品种和质量

硬度是衡量铅芯耐磨能力的指标，从 1910 年起采用 Castell 度来区别。方法是采用字母 H (Hard) 代表硬，B (Black) 代表黑 (因为铅芯软就能黑)，F (Firm) 代表在软硬之间；同时用阿拉伯数字的大小表示软硬程度，数字越大，硬或软的程度越增加。HB 和 F 均为普通写字用铅芯。铅芯硬度从 9H 到 H、F、HB、B 到 6B 共有 17 档，中国多一种 10H，共 18 档 (GB 149—87)。一般硬的铅芯用于制图，软的则用来速记和绘图。美国的铅芯硬度以单一的数字来表示。

两种不同硬度中常用段的对照如下：

Castell 硬度	3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H
美国硬度	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	3	$3\frac{1}{2}$	4	$4\frac{1}{2}$	5

彩色铅芯则是有硬质 (用于制图)、中硬质 (用于一般书写和绘画) 以及软质 (用于在陶瓷、金属、塑料及皮肤上描绘) 之分。彩色铅笔颜色有 48 色，活动铅笔彩色铅芯可以有 12 色。

随着设计制图要求的提高，目前 ISO 9177—1 (1989) 规定设计用脉动式细芯活动铅笔配套铅笔芯公称直径，有 0.35、0.5、0.7、1.0 共 4 种规格。由于铅笔芯变细，原来使用最多的石墨粘土铅笔芯在强度、浓度等主要性能方面已不能适应要求。日本首先利用高分子材料代替粘土试制成功了新一代的石墨铅笔芯，称为树脂铅笔芯或聚合铅笔芯，是设计绘图的重要材料。

由于铅笔芯制造方法基本相同，日本已统一制订标准“铅笔、彩色铅笔及活动铅笔用铅芯” (JIS S6005—1992)。要求铅芯除尺寸规格外，外观无疵病，无影响使用的弯曲，使用时不易折断，运笔流畅，书写时着色良好。铅芯主要质量指标有：弯曲强度，浓度，色度，耐光性和有害物质等。由于各国的浓度标准不同，ISO/TC10/SC9 (制图机械及制图工具) 的 WG5 国际标准会上，对标准 HB 进行了研讨，但现在要制订一个能充分反映各国意见的国际标准还存在困难。除英国外，其他国家没有在铅笔及彩色铅笔标准中对有害物质作出规定，但在儿童用玩具安全性规定中有关有害物质的规定对铅笔及彩色铅笔也适用。在 JIS 中仅将铅、镉及砷作为检测对象。但其他如 EN71，对锑、汞、钡、铬的限量亦作了规定。

中国GB 149—87对铅笔芯的质量要求则有：硬度，磨耗，滑度（摩擦系数），芯尖受力和浓度（吸光度）等。

6.3. 石墨铅芯

石墨是制造石墨铅芯的最主要原材料。石墨所以能够用来做铅芯的着色材料，是由于石墨具有滑腻性和可塑性，它制成的铅芯能够牢固地粘附在纸张上和其他硬物表面，能在纸张上书写划出黑色的痕迹，不划伤纸张。提高石墨的细度有助于提高铅芯的挠曲强度、芯尖受力、滑度、磨耗等物理性能指标。石墨中含碳量高有助于提高铅芯的浓度和滑度，所以高级铅芯采用含碳量94%的电碳鳞状石墨，一般中普级芯使用含碳量90%的普通鳞状石墨。石墨是一种天然矿物，或多或少混有杂质，最有害的杂质是氧化铁和长石等。

6.3.1. 石墨粘土铅芯

虽然石墨有着色的作用，但是石墨本身并没有互相粘结的能力，由于提高石墨的含量，经处理后的石墨都呈粉末状，要做成铅芯就必须使用粘结剂。石墨最理想的粘结剂是粘土，粘土在铅笔生产中最大的用处是可以加水而使它有很好的塑性，而且干燥后仍保持原状，再经高温焙烧后还可以有一定强度和硬度，这样就可利用加入粘土量的多少来控制石墨铅芯的硬度，使生产出的铅笔有各种不同的性能和用途。粘土的加入量可以从最软的15%（重量）到大约最硬的60%（重量）。HB或$2\frac{1}{2}$硬度的铅芯，大约采用石墨2份、粘土1份制成。

粘土和石墨一样，在用于铅芯生产前都要经过提纯处理。粘土去除杂质的方法有用水漂洗以提高纯度和利用粘土颗粒在水中带有阴电特性的电泳法进行精制。

制造铅芯时，将一定量的粘土和石墨加水调和，经充分研磨、压滤除去一部分水分，使之含水约为15%（重量），然后捣成圆筒形的铅芯料，再用压芯机成型为一定粗细的铅芯条，根据不同硬度改变铅芯直径，晾干后装入坩埚内，在高温（950～1200℃）下进行烧芯，最后经油芯就成为适合书写和绘图的石墨铅芯了（见图10）。

6.3.2. 石墨树脂铅芯[10]

制造铅芯的石墨性质柔软，用纯石墨来写字有很好的浓黑度，但是因为太软，强度较差，容易磨损；加入粘土制成铅芯以后可以提高强度、硬度，但是浓黑度随着粘土含量的增加将逐步变淡。活动铅笔芯变细后，要制得有较好的强度而又能浓黑的铅芯就发生了困难。为了使活动铅笔用的细铅芯既有较好的强度又有一定的浓黑度，世界上许多笔厂进行了大量试验研究工作。其中以日本铅笔厂得到了较好的效果，方法的特点是在细铅芯制造中采用含碳的高分子化合物来代替粘土作为石墨的粘结剂，如天然出产的煤沥青或石油沥青，也可以是合成的高分子聚合物如酚醛树脂、聚烯烃、聚丙烯酸酯、ABS树脂或呋喃树脂等。这些高分子化合物在铅芯中的作用是在成型后通过高温烧芯能分解成碳原子，从而与石墨结合成很好的结晶，这样就提高了铅芯的强度。在制造过程中，为了提高浓黑度，有时也加其他辅助材料。

目前用这种办法制得的直径只有0.35mm的铅芯也仍有实用价值。用这种方法制得的铅芯在电子显微镜下观察，它的结构与传统的石墨粘土铅芯有很大的区别。

日本制造石墨树脂铅芯，采用原材料一例：

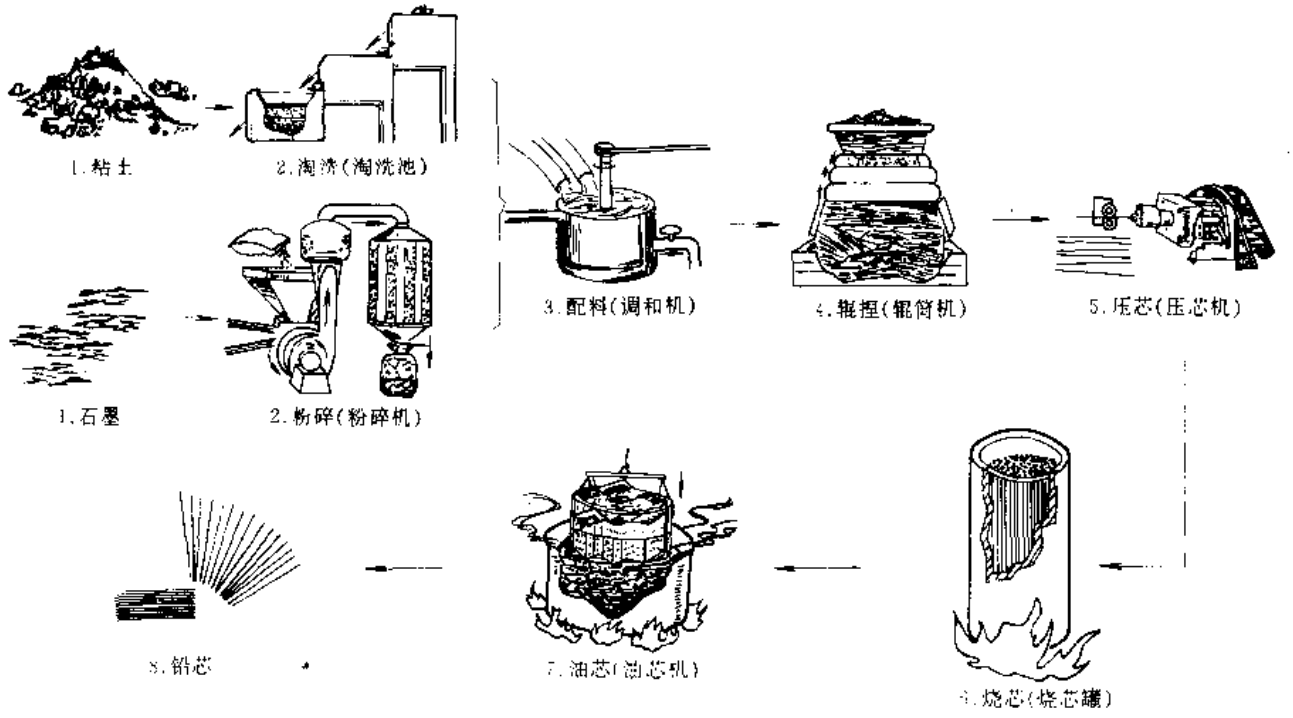


图10 石墨铅芯生产流程图

氯乙烯（85%）醋酸乙烯（15%）共聚树脂，聚合度 600～740；鳞状石墨，含碳 95%以上，细度小于 7μm；邻苯二甲酸二辛酯，含量 99%；硬脂酸铝；高耐磨炭黑，含碳 95%以上，细度小于 10μm。

近期德国制造石墨树脂铅芯已改变铅芯沿用工艺，用塑料挤出成型设备，原料经捏练后由连续挤塑设备形成铅芯，再烘干烧结制成树脂铅芯。

6.4. 彩色铅芯

彩色铅芯一般常见的是红、蓝铅笔或 12 色、24 色和 36 色成套的彩色铅笔。彩色铅芯主要由色料、粘土、滑石粉、油脂、蜡和树胶等配制而成。铅芯硬度一般相当于石墨铅芯的 B～5B。

铅芯中用色料主要是颜料和染料或有色金属粉末，色素只起着色作用，数量是有限的，起骨干作用的是粘土、滑石粉等。这些材料能使色芯坚硬，具有一定的强度和硬度，对色素也起粘结作用，并能提高铅芯的润滑性能。为了使主要原料更好地粘合起来，在配方中仍需另外加入起粘合作用的黄蓍树胶（一种从豆科植物黄蓍所得的汁）、阿拉伯树胶和羧甲基纤维素等胶粘剂。油蜡也是色芯的重要原料，常用的有木蜡、蜂蜡和地蜡等，它的主要作用是加热熔化后能与色芯配方中的其他成分混合，待冷却后成为固体，对色芯硬度和着色力等性能都有影响。

这种混合法制造彩色铅芯的工艺过程和石墨铅芯基本相同，但不需烧芯和油芯。其过程分为色芯原料的研磨、混合、铅芯成型和铅芯干燥 4 个阶段。中国和日本等都采用这种方法生产。

一般原料用量，%（重量）：

色料	7～12
粘土	15～24
滑石粉	35～50
胶粘剂	2～5
硬脂酸	8～15
蜂蜡和地蜡	4～10
高熔点蜡	适量

彩色铅芯的制造亦可采用油浸法，即将粘土、滑石粉、色料及胶粘剂等混合压制成铅芯，再将已干燥的铅芯放入油芯锅中，在一定温度下使铅芯充分吸收油脂。前苏联、波兰、巴基斯坦等都采用这种方法。采用油浸法制得的彩色铅芯耐磨性能好，书写不落粉，紧密性好，卷削不易断，但着色力有所降低。

7. 经济概况

7.1. 笔类产品

中国笔类产品主要有自来水笔、圆珠笔、木杆铅笔、活动铅笔、绘图和记号笔等，由此衍生的各种新型书写工具正在迅速发展中。近 10 年来中国自来水笔年生产量约 2～2.5 亿支，其中出口为 2500～3500 万支，这一出口量相当于目前国外年产量的总和。圆珠笔产量逐年增加，1994 年已达到 6 亿支，其中出口约 1.5 亿支。木杆铅笔产量逐年增加较快，1994 年已达 64 亿支（其中石墨铅笔和彩色铅笔比约为 4∶1），占全世界产量的 55%，其中出口量达一半左右。中国已成为国际制笔大国。中国制笔行业的笔厂、制笔原材料、零部件、制笔机械厂、制笔表面处理厂、墨水、油墨厂以及科研、信息、标准、检测机构配套齐全，协作紧密。

7.2. 墨水、油墨

近 5 年来，中国墨水年产量稳定在 2.2～2.5 亿瓶（每瓶 60mL），其中出口约 600 万瓶，圆珠笔油墨年产量近 400t，生产工厂约 50 家。墨水的品种主要为鞣酸铁墨水、纯蓝墨水和碳素墨水，约占全部墨水产量的 85%（其比例约为 4∶4∶3）；其他则为红墨水、绘图墨水、彩色墨水、记号笔墨水以及仪器仪表专用墨水等。油墨主要有蓝、红、黑、绿和少量彩色油墨，部分工厂在工艺技术方面已改变过去手工作业和体力劳动，逐步采用了机械搅拌、管道输送、真空灌装、机械包装和自动化控制等现代化生产手段以及科学合理的设计研制和试验检测程序。近几年来，又不断改造和优选工艺配方，精选和提纯各种着色剂、表面活性剂、溶剂和各种助剂，使产品质量稳定提高。

参考文献

[1] 滕名达，中国轻工，1 (5)，53 (1980)。

[2] 丁成漠等编著，《墨水制造》，上海科学技术出版社，上海，1964 年。

[3] 《圆珠笔制造工艺》编写组，《圆珠笔制造工艺》，中国轻工业出版社，北京，1991 年。

[4] US 3425779 (1967)，Fisoher，P. C.，Peper，H. Jr. (Fisher).

[5] US 4097290 (1976)，Muller，F. A.，Peper，H. Jr. (Gilette).

[6] 翟镜蓉，中国制笔，(2)，13 (1993)。

[7] 林里文，中国制笔，(3)，17 (1993)。

[8] 《铅笔制造工艺》编写组，《铅笔制造工艺》，轻工业出版社，北京，1989 年。

[9] 《脉动式活动铅笔的设计与制造》编写组，《脉动式活动铅笔的设计与制造》，中国制笔协会，北京，1988 年。

[10] 时连刚，中国制笔，(3)，13 (1993)。

shucai he shucaizhipin

蔬菜和蔬菜制品 Vegetable and Vegatable Products

高锡永 浙江农业大学食品系

1. **定义和分类** …… 1021
1.1. 蔬菜的分类 …… 1021
1.2. 蔬菜制品的分类 …… 1022
2. **蔬菜的化学组成和营养** …… 1022
2.1. 化学组成及变化 …… 1022
2.1.1. 水分 …… 1022
2.1.2. 碳水化合物 …… 1022
2.1.3. 有机酸 …… 1023
2.1.4. 含氮物质 …… 1023
2.1.5. 单宁物质 …… 1024
2.1.6. 糖苷类 …… 1024
2.1.7. 色素物质 …… 1024
2.1.8. 芳香物质和油脂 …… 1025
2.1.9. 维生素 …… 1025
2.1.10. 矿物质 …… 1025
2.2. 营养价值 …… 1026
2.2.1. 富含维生素的蔬菜 …… 1026
2.2.2. 富含矿物质的蔬菜 …… 1026
2.2.3. 富含纤维素的蔬菜 …… 1026
2.2.4. 蔬菜的医疗保健作用 …… 1026
3. **蔬菜制品加工** …… 1027
3.1. 蔬菜腌渍制品——榨菜 …… 1027
3.2. 蔬菜罐藏制品——青刀豆罐头 …… 1027
3.3. 蔬菜干制品——金针菜 …… 1028
3.4. 蔬菜速冻制品——速冻荷仁豆 …… 1028
3.5. 蔬菜糖制品——冬瓜条 …… 1029
3.6. 蔬菜汁——番茄汁 …… 1029
4. **经济概况** …… 1030
基本参考文献 …… 1030

1. 定义和分类

供佐餐用的草本植物可统称为蔬菜。然而，有少数木本植物的幼茎嫩叶（如竹类、香椿、枸杞等）、部分真菌（如蘑菇、香菇、木耳等）和藻类植物（如海带、紫菜等）也可作为蔬菜食用。蔬菜的食用部位很广，包括植物的根、茎、叶、花、果实和幼嫩的种子。

利用新鲜蔬菜为原料采用不同的加工工艺和方法制成的产品称为蔬菜制品。蔬菜制品种类繁多，风味各异，保藏期有长有短。通过加工可以减少旺季蔬菜的损失，调剂季节和地区之间的余缺，增加花色品种，对解决蔬菜的周年供应和城乡人民的吃菜问题都具有重要的现实意义。

1.1. 蔬菜的分类

蔬菜分类是根据栽培、育种和利用的需要对蔬菜作物进行归类排列，现已形成了植物学分类、食用器官分类、农业生物学分类等多种分类系统。

以农业生物学分类为例，将藻类和蕨类蔬菜以外的蔬菜分为13类：

① 根菜类 以肥大的肉质直根为食用器官的蔬菜，如萝卜、胡萝卜、芜菁、芜菁甘蓝等。

② 白菜类 以柔嫩的叶丛、叶球、菜薹为食用器官的蔬菜，如大白菜、普通白菜、乌塌菜等。

③ 甘蓝类 以嫩的叶球、叶丛、侧芽形成的小叶球、膨大的肉质茎、花球或花茎为食用器官的蔬菜；包括结球甘蓝（包心菜）、花椰菜、抱子甘蓝、青花菜等。

④ 芥菜类 以膨大的肉质根、嫩茎、花茎、侧芽、柔嫩的叶丛、叶球或以种子等为食用器官的蔬菜，有根芥菜、叶芥菜，茎芥菜、薹芥菜、子芥菜等。

⑤ 绿叶菜类 以嫩叶、叶柄和嫩茎为食用器官的蔬菜，如菠菜、芹菜、莴苣、芫荽、苋菜、空心菜、落葵（木耳菜）、茼蒿等。

⑥ 茄果类 以茄科植物的果实为食用器官的蔬菜，如番茄、茄子、辣椒。

⑦ 瓜类 以葫芦科植物的果实为食用器官的蔬菜，

包括黄瓜、南瓜、冬瓜、瓠瓜、丝瓜、苦瓜、西瓜、甜瓜等。

⑧ 豆类 以豆科植物幼嫩的豆类或种子为食用器官的蔬菜，如四季豆、豌豆、毛豆、蚕豆、长豇豆、刀豆等。

⑨ 葱蒜类 以鳞茎或假茎、叶为食用器官的蔬菜，包括洋葱、大蒜、大葱、韭菜、薤（荞头）等。

⑩ 薯芋类 以肉质地下茎或根为食用器官的蔬菜，这类蔬菜含有较丰富的淀粉，如马铃薯、山药、芋艿、豆薯、生姜等。

⑪ 水生蔬菜 指生长于浅水中并可供食用的蔬菜，如莲藕、茭白、慈姑、荸荠、菱角、水芹、蕹菜等。

⑫ 多年生蔬菜 指一次种植后可连续采收数年的蔬菜，如竹笋、香椿、石刁柏（芦笋）、黄花菜、食用大黄等。

⑬ 食用菌类 是一类无毒、可食用的大型真菌，主要有双孢蘑菇、香菇、木耳、金针菇、草菇、凤尾菇、银耳、猴头菇等20余种。

除上述13类蔬菜外，还有芽类蔬菜（如绿豆芽、黄豆芽、豌豆芽和萝卜芽）和野生蔬菜等。

1.2. 蔬菜制品的分类

蔬菜制品目前大都按加工方法的不同来分，概括起来可分为干制品、腌渍制品、罐藏制品、速冻制品、糖制品和蔬菜汁6大类。

(1) 蔬菜干制品 新鲜蔬菜经过清洗、切分、烫漂后，采用自然干燥或人工干燥的方法除去蔬菜中的绝大部分水分，使其水分含量降到10%以下的加工品，称为蔬菜干制品（或称菜干、脱水蔬菜）。如香蕈、金针菜、芦笋干、辣椒干、玉兰片、脱水四季豆等。

(2) 蔬菜腌渍制品 新鲜蔬菜经过部分脱水或未经脱水，加入食盐进行腌制而制成的一类加工品，称为蔬菜腌渍制品。如榨菜、泡菜、酸菜、咸菜等。其中又可分为发酵性腌渍品和非发酵性腌渍品，前者腌制时用盐量少，有旺盛的乳酸发酵，产品往往带有明显的酸味；后者腌制时用盐量较多，无乳酸发酵或只有极轻微的发酵，产品不带酸味。

(3) 蔬菜罐藏制品 新鲜蔬菜经清洗、切分、烫漂后，装入能密封的容器中，再加低浓度食盐溶液或调味液，经排气、密封、杀菌、冷却等罐藏工艺而制成的产品，称为蔬菜罐藏制品，即蔬菜罐头。如青豆罐头、青刀豆罐头、蘑菇罐头等。

(4) 蔬菜速冻制品 新鲜蔬菜经清洗、切分、烫漂后，在−25～−30℃以下的低温条件下使其急速冻结，然后贮藏于−18℃的低温环境中直至消费时为止的加工制品，称为蔬菜速冻制品。由于它能更好地保持蔬菜原有的色香味、组织结构和营养成分，故是当前发展较快的一类蔬菜加工制品。

(5) 蔬菜糖制品 新鲜蔬菜或蔬菜盐坯经清洗、切分后，加糖浸渍或煮制，使产品中含糖量达到65%～75%的制品，称为蔬菜糖制品。如西瓜酱、胡萝卜酱、冬瓜条、糖荸荠、红绿瓜、糖姜片、话卜丝等。

(6) 蔬菜汁 新鲜蔬菜洗净、烫漂后，经粉碎压榨取得汁液，再脱气注入瓶或罐内，通过排气、密封、杀菌冷却而制成的产品，称为蔬菜汁。可以是单一汁，也可以几种混合而成混合汁。如番茄汁、维乐复合蔬菜汁等。

2. 蔬菜的化学组成和营养

蔬菜是由许多不同的化学物质组成的，这些化学物质是人体所需要的营养成分，尤其是其中的维生素和矿物质，对维持人体正常的生理机能、保持人体健康是不可缺少的。蔬菜在采收、贮藏、加工过程中，其化学组成在不断地变化，因而影响食用品质和营养价值。

2.1. 化学组成及变化

蔬菜中所含的化学物质有水、碳水化合物、有机酸、含氮物质、维生素、芳香物质和脂类、糖苷类、色素、单宁物质、矿物质等。

2.1.1. 水 分

水分是蔬菜中含量最多的化学物质。它的含量一般在90%左右，而瓜类中的黄瓜可高达96%以上，薯芋类蔬菜在80%左右。蔬菜中的水分以游离水、胶体结合水和化合水3种状态存在。其中的游离水约占总含水量的75%～80%，它流动性大，借毛细管和渗透作用向外扩散和蒸发，故造成收获后的蔬菜凋萎干瘪。

2.1.2. 碳水化合物

碳水化合物是蔬菜干物质中的主要化学成分，包括糖、淀粉、纤维素、果胶物质等。

(1) 糖 蔬菜中所含的糖主要有葡萄糖、果糖、蔗糖和某些戊糖等，是影响蔬菜风味和营养的重要成分。番茄中主要含葡萄糖，果糖次之，蔗糖很少。胡萝卜、甜瓜主要含蔗糖。甘蓝以葡萄糖为主。西瓜主要含果糖。

蔬菜的含糖量较果品少，以胡萝卜、洋葱、南瓜、西瓜、甜瓜、豆薯（凉薯）等含量较多。一般的蔬菜含糖很少，品尝不出什么甜味。蔬菜中所含的还原糖，特别是戊糖，能与氨基酸或蛋白质起反应生成黑蛋白（melanoidins），使加工品发生褐变，这种褐变称为美拉德反应（Maillard reaction）。在干制、高温杀菌或高温贮藏时，均易发生这类变色现象。

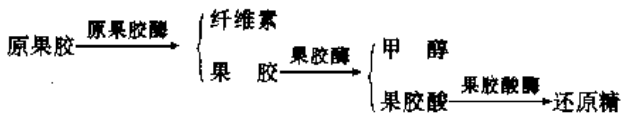
(2) 淀粉 淀粉为多糖类，存在于块根、块茎等蔬菜中。如马铃薯、芋头、山药、莲藕、菱角、荸荠、慈姑等蔬菜均含有丰富的淀粉。由于淀粉有不溶于冷水及密度较大的两个特性，故可用机械方法（沉淀法）提取淀粉。

湿淀粉在较高温度下能极度膨胀而形成浓厚的胶体状态，故可作为某些食品的增稠剂。对富含淀粉的蔬菜干燥时应避免过高的温度，以免淀粉糊化造成“结壳”现象。淀粉能在酸或淀粉酶和麦芽糖酶的作用下水解为麦芽糖、葡萄糖，工业上利用此特性制取糖浆、葡萄糖。植物体内的淀粉含量随植物成熟度的提高而增加；在较低的温度下淀粉含量会减少，而糖分含量增加，所以冬季的蔬菜略带甜味。

(3) 纤维素和半纤维素　这两类物质是植物细胞壁的主要构成部分，在蔬菜中的含量为 0.2%～2.8%，随蔬菜的种类、品种和老嫩程度的不同而有差异。纤维素在皮层细胞特别发达，并与果胶等结合成复合纤维素，具有保护组织的作用，有利于蔬菜的贮藏，但含量过多则组织粗老，影响食用品质。纤维素不能被人体消化利用，但能增大食物体积，使食品在肠内呈疏松状态，刺激肠道蠕动，有防止便秘的功能。一些食叶蔬菜和竹笋、芹菜、石刁柏等含有较多的纤维素和半纤维素。

(4) 果胶物质　果胶物质是植物细胞壁成分之一，存在于相邻细胞壁间的中胶层中，起着将细胞粘在一起的作用。存在于植物体内的果胶物质一般有 3 种形态：①原果胶，与纤维素结合为细胞壁的组成部分，不溶于水；②果胶，羧基不同程度甲酯化的聚半乳糖醛酸，存在于细胞汁液中；③果胶酸，稍溶于水，遇钙生成不溶性沉淀。

在植物生长发育期间，果胶物质由于酶的作用而进行转变。以番茄果实为例，未熟的果实中主要是原果胶，果实坚硬；果实成熟时原果胶水解为果胶而溶于细胞汁液中，果实质地变软；果实过熟时果胶进一步水解为果胶酸，使果实软烂溃败。可简单表示于式 (1)。



(1)

果胶溶液是高粘度溶液，粘度与果胶分子链长成正比。果胶在酸或碱性条件下发生水解。果胶与适量的糖分和酸同在一起时可以形成凝胶，果冻、果酱等食品就是利用这一特性生产的。果胶的胶凝能力与果胶的分子量大小、甲酯化程度等因素有关，酯化度＞50%的果胶称为高甲氧基果胶，酯化度≤50%的果胶称为低甲氧基果胶。果胶酸有使碱土金属成为非水溶性盐类的能力，在蔬菜加工中常利用这种性质使蔬菜硬度增加，达到保脆的目的，具体方法是加入少量氯化钙或采用硬水以使产品肉质致密而爽脆。

2.1.3. 有机酸

蔬菜中有多种有机酸，如柠檬酸、苹果酸、草酸，此外还有琥珀酸、延胡索酸、绿原酸、水杨酸等。往往是同一种蔬菜中数种有机酸同时存在，例如番茄中除含有苹果酸和柠檬酸外，还含有微量的草酸、琥珀酸；菠菜中除草酸外，还含有苹果酸、柠檬酸、琥珀酸和水杨酸。

苋菜、菠菜、落葵、竹笋含草酸较多，草酸能刺激粘膜和腐蚀牙齿，改变血液正常的酸碱值，影响钙的吸收，因而不宜食用过多。

蔬菜总的含酸量不多，加上蔬菜中含有各种缓冲物质如蛋白质、植物胶质，故除番茄等少数有酸味外，大多数蔬菜不感到有酸味，其 pH 值在 5.3～6.9。蔬菜加热后，pH 值比加热前降低，是由于某些物质失去了缓冲作用，同时温度也促进了酸的解离。

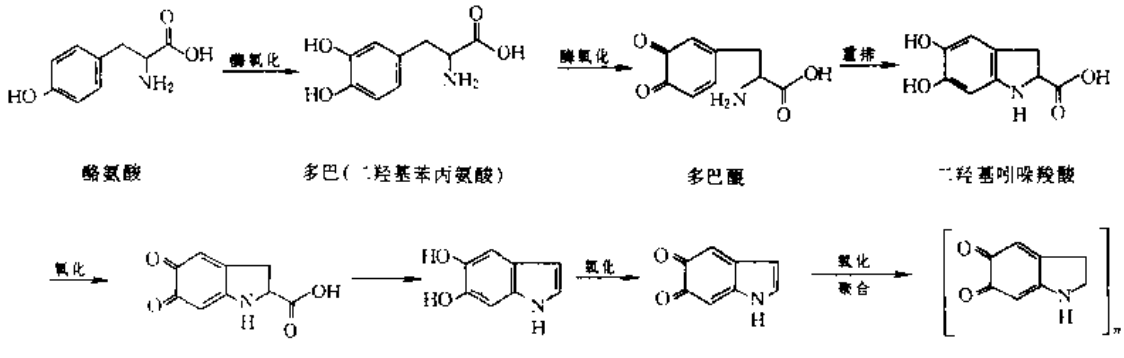
2.1.4. 含氮物质

蔬菜中含氮物质主要是蛋白质，其次是氨基酸、酰胺及某些铵盐和硝酸盐。

蛋白质的含量以豆类蔬菜为最高，达 2.5%～13.5%，甘蓝类为 1.5%～4.5%，葱蒜类为 1.4%～4.4%，竹笋为 1.8%～3.3%，山药为 2.1%～4.2%，绿叶菜类为 1.2%～3.0%。

蔬菜中游离氨基酸有 20 多种，含量较多的有 14～15 种。竹笋中含有天冬氨酸、酪氨酸、香菇中有 5-鸟嘌呤核苷酸，豆芽菜中有谷氨酰胺、天冬酰胺。绿色蔬菜中有 9 种氨基酸，其中以谷氨酰胺为最多。

含酪氨酸的蔬菜如马铃薯等，切开后在空气中放置一段时间会变色，这是因为在酪氨酸酶的作用下进行氧化，产生一种叫作黑色素 (melanin) 的黑色物质，称为酶褐变，其反应过程简列于式 (2)。



(2)

2.1.5. 单宁物质

单宁属于多酚类物质，有收敛性涩味，一般蔬菜中含量很少，但对蔬菜的食用和加工有一定影响。

单宁物质容易氧化变色，如马铃薯、茄子、藕等，在去皮或切碎后在空气中变黑，就是单宁物质氧化，这种氧化变色是由酚酶所催化，故属于酶褐变，反应如前所述。要防止这种变化，应从原料中单宁含量、酶的活性和氧的供给3方面考虑。生产上往往采用热处理来钝化酶，或采用硫处理来抑制酶的活性，也有用盐水或酸水来减少氧的供给、改变环境的pH值等措施来减轻或防止酶褐变的产生。

单宁遇铁会变黑色，遇锡变为玫瑰红色，在进行蔬菜加工时应予以注意。

2.1.6. 糖苷类

糖苷是糖与醛、酚、醇、单宁、含硫或含氮化合物等构成的酯态化合物，在酶或酸的作用下能水解成糖和苷配基。糖苷大多具有易尝出的苦味，关系到蔬菜的色香味和利用价值。蔬菜中常见的几种糖苷列举如下。

(1) 黑芥子苷 为十字花科蔬菜的苦味来源，尤其是芥菜类蔬菜含量较多。水解后生成具有特殊香气的芥子油、葡萄糖及其他化合物，不但苦味消失，而且品质有所改进，此种变化在蔬菜腌渍中尤为重要。其反应见式(3)。

$$(C_3H_5)N{=}C(OSO_3K)S(C_6H_{11}O_5) \xrightarrow[\text{硫苷酶}]{\text{黑芥硫酸酯酶}} (C_3H_5)N{=}C{=}S + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4 \quad (3)$$

黑芥子苷 → 异硫氰酸丙烯酯（黑芥子油） + 葡萄糖 + 硫酸氢钾

萝卜中含有白芥子苷，芜菁中含有芜菁苷。

(2) 茄碱苷 或称龙葵苷，主要存在于马铃薯中，番茄和茄子亦含有之。它是一种有毒的生物碱糖苷，对红血球有强烈的溶解作用。马铃薯所含的茄碱苷集中于薯皮和萌发的芽眼附近，受光变绿的部分特别多，薯肉中很少，所以发芽的或皮部变绿的马铃薯不宜食用，必须把皮部和芽眼部完全除去才可食用。未成熟呈绿色的番茄中亦含有较多的茄碱苷，成熟果中含量很少。茄碱苷水解后生成葡萄糖、半乳糖、鼠李糖和茄碱。反应见式(4)。

$$C_{45}H_{73}O_{15}N + 3H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5 + C_{27}H_{43}ON \quad (4)$$

茄碱苷 → 葡萄糖 + 半乳糖 + 鼠李糖 + 茄碱

蔬菜中除了上述糖苷外，还有芸香苷(即芦丁，存在于芦笋中)、葫芦苷、薯芋皂苷、花色苷等。

2.1.7. 色素物质

蔬菜的色泽是由各种色素的存在所致，其色彩也是人们对蔬菜感官评价的一个重要因素。蔬菜中的色素物质主要有下列几类。

(1) 叶绿素 是绿色蔬菜中的主要色素，已经发现的有8种。绿色植物中普遍存在的是叶绿素a($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$)和叶绿素b($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$)，两者的比例约为3∶1。叶绿素不溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿等有机溶剂中。叶绿素在叶绿素酶的作用下脱去叶醇基而成为脱叶醇叶绿素，绿色减褪而其他色素显现出来，这现象在蔬菜腌渍前的“堆黄”过程中有表现。叶绿素在酸性环境中加热，其中的镁为氢所置换，形成绿褐色的脱镁叶绿素；在碱性条件下，叶绿素脱去叶醇基和甲醇基而形成叶绿酸钠盐，仍保持绿色，若再与氯化铜作用生成叶绿素铜钠盐，则绿色更加稳定。

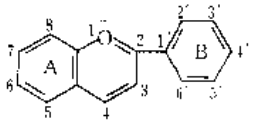
(2) 类胡萝卜素 又称多烯色素，是由异戊二烯残基为单元组成的共轭双键长链为基础的一类色素。不溶于水，溶于有机溶剂，表现为红、橙、黄等色彩。这类色素比较稳定，与叶绿素一起大量存在于植物的叶组织中，也存在于花、果实、根、茎中。动物体内不能合成类胡萝卜素，须从植物界摄取，其中的β-胡萝卜素等在动物体内可转化为维生素A，称为维生素A元。蔬菜中的类胡萝卜素主要有胡萝卜素、番茄红素、叶黄素、辣椒红素、隐黄素等。

① 胡萝卜素($C_{40}H_{56}$) 存在于胡萝卜直根中，呈橙色。在其他绿色蔬菜中常与叶绿素、叶黄素同时存在而不显色，只有待叶绿素酶解后才显现。

② 番茄红素($C_{40}H_{56}$) 是胡萝卜素的同分异构体，没有维生素A元的功能，是西瓜、番茄等红色的主要色素。

③ 辣椒红素($C_{40}H_{56}O_3$)、辣椒玉红素($C_{40}H_{56}O_4$)均是番茄红素的衍生物，是红辣椒中的主要红色素。无维生素A元功能。

(3) 花色素 又称花青素，是酚类色素中的一大类，为水溶性色素，水果、蔬菜、花卉的五彩缤纷的颜色大都与之有关。花色素的基本结构是2-苯基苯并吡喃，即花色基元。



2-苯基苯并吡喃(花色基元)

大多数花色素都是在花色基元的3-、5-、7-碳位上有取代羟基，由于B环各碳位上的取代基不同(羟基或甲氧基)，就形成了形形色色的花色素，现已知的有20种，

大都是下列3种花色素的衍生物：

① 天竺葵色素　3,5,7,4′-四羟基花色苷元。

② 矢车菊色素　3,5,7,3′,4′-五羟基花色苷元。

③ 飞燕草色素　3,5,7,3′,4′,5′-六羟基花色苷元。

花色素在自然状态下均以糖苷形式存在，常与一至几种单糖成苷，也能与两糖、三糖成苷，甚至有些花苷被酰化剂（如对位香豆酸、阿魏酸、咖啡酸等）酰化，所以花色苷数量远大于花色素，现已知的花色苷达130种。植物中所含花色苷种类多少不等，少的仅1种，多的达20种以上。常见的矢车菊花色苷、天竺葵花色苷和飞燕草花色苷都是相应花色素的3,5-二（β-葡萄糖）苷。花色苷色彩依介质的pH值不同而不同，酸性中为红色，碱性中为蓝色，中性为紫色。与金属盐如铁、锡、铜作用变蓝、蓝紫和带黑色，又可使色素沉淀，还可促进马口铁罐的腐蚀。加热和接触氧，可促使色素分解、褪色。日光照射能促进色素的沉淀。花色苷由于具有上述容易变色的性能，所以在加工时应从多方面加以考虑，尽量减少其变色。

2.1.8. 芳香物质和油脂

芳香物质是挥发油，又称精油，是蔬菜的香气和其他特殊气味的主要来源。这些物质含量很低，但可挥发，所以很香，可增进风味，提高蔬菜的食用品质。

挥发油的主要成分一般为醇类、酯类、醛类、酮类、烃类及含硫和含氮化合物。萝卜根中含有甲硫醇（CH_3SH）、磺酸萝卜素（$C_6H_7ONS_2$，以苷的形态存在）。洋葱鳞茎中含有二丙基二硫化物（$C_6H_{14}S_2$）和甲基正丙基二硫化合物（$C_4H_{10}S_2$）。生姜中含有姜油酮（$C_{11}H_{14}O_3$）、姜烯（$C_{15}H_{24}$）、姜醇（$C_{15}H_{26}O$）和姜酮（$C_{15}H_{24}O$）。芹菜中含有芹菜油内酯、芹菜油酸酐。大蒜中含有蒜素和丙烯基硫化物[如$(C_3H_5)_2S$，$(C_3H_5)_2S_2$]，蒜素是蒜氨酸的水解产物，大蒜切碎或捣烂后其气味显著变浓，是因为所含的蒜氨酸和蒜氨酸酶互相接触引起水解而生成蒜素，其变化见式（5）。

$$\underset{\text{蒜氨酸}}{2C_6H_{11}O_3NS}+H_2O \xrightarrow{\text{蒜氨酸酶}} \underset{\text{蒜素}}{C_6H_{10}OS_2}+\underset{\text{丙酮酸}}{2CH_3COCOOH}+\underset{\text{氨}}{2NH_3} \quad (5)$$

香菇经火烤或焙干后能发出异香，是因为含有香菇精[$(CH_2)S_5$]。

蔬菜中油脂含量都集中在种子内，如毛豆中含5%～6%，南瓜籽中含34%～35%，西瓜籽中含19%，芥菜籽中含20%～28%。

2.1.9. 维生素

蔬菜中含有多种维生素，如胡萝卜素（维生素A元）、维生素B_1、维生素B_2、维生素B_5、维生素C、维生素E、维生素K等，其中尤以维生素C和胡萝卜素最为重要。蔬菜在贮藏加工过程中如何保证维生素不被破坏，是食品加工工业应注意的问题。

（1）B族维生素　是一类水溶性维生素，较重要的有维生素B_1、维生素B_2、维生素B_5。

① 维生素B_1　又称硫胺素，在豆类蔬菜中含量较多，在酸性环境中较稳定，在中性或碱性条件下加热及用二氧化硫处理均可使其破坏，也常因热烫预煮而损失。

② 维生素B_2　又称核黄素，性质较稳定，唯在碱性条件下容易分解，对光线也较敏感。

③ 维生素B_5　又称尼克酸、维生素PP，是维生素中最稳定的一种，在动物体内可由色氨酸转化而成。

（2）维生素C　又称抗坏血酸，是水溶性维生素中最不稳定的一种，在酸性环境中较稳定，但在碱性条件下及加热、有氧、与铜铁等金属接触情况下极易分解氧化，这种容易氧化的性质构成了维生素C的极强还原性。抗坏血酸可氧化为脱氢抗坏血酸，在生物体内又可还原为抗坏血酸。脱氢抗坏血酸易发生内酯环断裂而生成没有生物活性的二酮基古罗糖酸，即失去了维生素C的作用，此反应在中性或碱性条件下加剧。糖类、盐类等物质的溶液都有保护维生素的作用，可能是由于降低了氧在溶液中的溶解量而减少了维生素C氧化的缘故。

（3）胡萝卜素　又称维生素A元，在胡萝卜和绿色蔬菜中均有分布。胡萝卜素进入人体后在肝脏及肠壁中转化为维生素A。胡萝卜素有β-胡萝卜素等数种，1份β-胡萝卜素在人体内能形成2份维生素A，而1份α-、γ-胡萝卜素只能产生1份维生素A。胡萝卜素性质较稳定，在无氧条件下能耐120℃的高温，但在有氧和pH值<4.5的酸性条件下稳定性下降。

2.1.10. 矿物质

蔬菜中含有丰富的矿物质，主要有钙、钾、镁、磷、铁、钠、锌、铜、锰等，是人体矿物质营养的主要来源。据中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所编的食物成分表，蔬菜中的矿物质含量，茄果类为0.4%～0.5%，新鲜豆类为0.6%～1.7%，瓜类为0.2%～0.7%，叶菜类为0.4%～2.3%，根茎类为0.6%～1.5%，葱蒜类为0.3%～1.3%。

与人体营养关系最密切而需要量最多的矿物质为钙、磷、铁，蔬菜中含量都较丰富。在可食部分中，含钙70～100mg/100g的有菠菜、黄花菜、空心菜、甘蓝、毛豆等，含钙110～200mg/100g的有香椿头、油菜、芫荽（香菜）、豌豆苗等，萝卜叶含钙280mg/100g，而荠菜含钙高达420mg/100g。不过，在草酸含量高的蔬菜中钙不能全部被人体吸收，如菠菜、苋菜、竹笋、落葵等。含磷多的有毛豆、香椿头、花椰菜（含量分别为219，120，

73mg/100g)，含量在50～70mg/100g的有洋葱、马铃薯、黄花菜、油菜、甘蓝等。许多绿色蔬菜中含有较多的铁，如芹菜、豌豆苗、荠菜、苋菜、萝卜叶等，含量为5.1～8.5mg/g。

2.2. 营养价值

蔬菜的营养是指蔬菜中各种营养素含量及其可被人体吸收和利用的程度。蔬菜中含有人体必须的维生素、矿物质、纤维素、碳水化合物、蛋白质及一些有医疗价值的药效成分，是人体获得维生素、矿物质和纤维素的主要来源。蛋白质虽然对人体很重要，但蔬菜中除了豆类蔬菜外一般含量不多，故需从动物性食物中获取。而碳水化合物主要从谷类及粮食制品中获取。脂肪从食用油及动物性食物中获取。

2.2.1. 富含维生素的蔬菜

维生素是维持人体正常代谢必需的一类化合物，如缺乏某种维生素就会患上相应的缺乏症，而蔬菜是人们日常获得多种维生素的重要来源。

(1) 维生素A 许多蔬菜含有丰富的维生素A元——胡萝卜素，绿色蔬菜中β-胡萝卜素含量较高，而黄色蔬菜中α-胡萝卜素含量较高。富含胡萝卜素的蔬菜有胡萝卜、红辣椒、青菜、四季豆、豌豆苗、青花菜、芥菜、老南瓜、荠菜、苋菜、菠菜、茼蒿、空心菜、葱、韭等。

(2) 维生素C 是人体需要量最多的一种维生素，缺乏时齿龈部出血，甚至皮下及肌肉间也会出血形成瘀斑。富含维生素C的蔬菜很多，尤其是新鲜的绿色蔬菜，如青辣椒、甜椒、青蒜、菠菜、韭菜、芹菜、青菜、豌豆苗、乌塌菜、包心菜、青花菜、苦瓜、花椰菜、番茄等。辣椒、青花菜、苋菜等按鲜重计含维生素C 100～200mg/100g或以上，一般绿色的叶菜含量也在20～40mg/100g。

(3) B族维生素 除前述的3种以外，还有维生素B_3(泛酸)、维生素B_6(吡哆素)、维生素B_{11}(叶酸)、维生素H(生物素)等。维生素B_1以长豇豆、四季豆、毛豆、豆芽、青豌豆、香椿、莴苣叶中较多。维生素B_2以韭菜、洋葱、西葫芦、苋菜、芥菜、石刁柏中较多。维生素B_5以蘑菇、石刁柏、苋菜、甜玉米、长豇豆、菜豆、青豌豆中含量较多。维生素B_6、叶酸、泛酸、生物素等在新鲜的绿叶蔬菜中较多。

(4) 维生素E 又称生育酚，在油脂中起抗氧化作用。它在植物种子的胚芽中含量最丰富，绿色蔬菜中也有一定含量。

(5) 维生素K 又称凝血维生素，在菠菜、苜蓿、甘蓝、花椰菜等绿色蔬菜中含量较多。

2.2.2. 富含矿物质的蔬菜

矿物质元素既是组成人体骨骼、牙齿、神经系统等组织的物质(如钙、磷、镁等)，又是维持体液正常的渗透压力、构成缓冲体系、维持酸碱平衡的调节物质(如钾、钠、钙等)，有些直接就是人体中的生理活性物质(如酚酶中的铜、维生素B_{12}中的钴、细胞色素和血红蛋白中的铁、胰岛素中的锌等)。蔬菜是人们获得这些矿物质的重要来源。

含钙较多的蔬菜有包心菜、青菜、芥菜、苋菜、芹菜、菠菜、空心菜、叶蒜菜(牛皮菜)等。含磷较多的蔬菜有毛豆、青豌豆、四季豆、甜玉米、青花菜、芥菜、大蒜、菊芋、豆芽等。含铁较多的蔬菜有水芹菜、苋菜、毛豆、豌豆苗、金针菜、荠菜、马兰头、韭菜、生姜等。此外，长豇豆、慈姑、辣椒、榨菜、蘑菇中含有较多的钾。茼蒿、茴香、芹菜、马兰头中含有较多的钠。大白菜、萝卜、茄子中还含有较多的锌。海带、紫菜中含有较多的碘。有些蔬菜中含有铜元素。由于蔬菜中含有较多的矿物质，在人体内吸收代谢后能增加血液和体液的碱性，因而蔬菜、瓜果也称为碱性食物，对维持人体酸碱平衡有重要意义。

2.2.3. 富含纤维素的蔬菜

纤维素不能被人体消化吸收，是由于体内没有分解纤维素的酶，但它能加速胆固醇降解，减少心血管病的发病率。大肠杆菌能利用纤维素合成泛酸、尼克酸、谷维素、肌醇、维生素K和生物素等。食物中缺少纤维素，人体会因此得病。富含纤维素的食品在肠内呈疏松状态，增加肠的蠕动，防止便秘，且降低结肠癌的发病率，所以纤维素虽不能被人体消化吸收，但对保持身体健康，减少某些疾病的发生有其积极意义。

蔬菜和水果是富含纤维素的食物，是人们日常生活中获得纤维素的主要来源。蔬菜中所有食用叶片和叶柄的叶菜类、竹笋、石刁柏等都富含纤维素。

2.2.4. 蔬菜的医疗保健作用

蔬菜除作为日常的副食品外，有些蔬菜还有医疗保健作用。如大蒜中的蒜素有很强的杀菌效果，大蒜在口中咀嚼3～5min，则口腔中的所有细菌全部被杀灭，医药上用葱蒜汁液治疗肠炎、痢疾、百日咳等。又如生姜中的姜烯、姜酮、姜醇，香菇中的香菇嘌呤、香菇多糖，芹菜中的芹菜苷，芦笋中的芦丁(rutin，芸香苷)，南瓜，都具有某些医疗保健的作用。再如有些蔬菜早已是中医处方中的中药，如冬瓜皮、冬瓜子、鱼腥草、大蒜、葱白、莱菔子、生姜、西瓜翠、丝瓜络、南瓜子、藕节、山药、海带、韭菜子、马兰头、辣椒、小茴香等，对治疗各种疾病有一定疗效。中国传统医学认为药食同源，利用蔬菜治病

保健是食疗中一条宝贵经验。

3. 蔬菜制品加工

3.1. 蔬菜腌渍制品——榨菜

蔬菜的腌渍由于制作简便，成本低廉，容易保存，风味各异，还能增进食欲，帮助消化，深受消费者欢迎，是中国加工最普遍、产量最多的一类蔬菜加工制品。其中不少是各地的名、特、优产品，如四川榨菜、北京冬菜、扬州酱菜、浙江萝卜干、云南大头菜、广东酥姜等，不仅畅销国内，而且还远销国外。

蔬菜腌渍主要是利用食盐溶液的高渗透压作用、微生物的发酵作用、蛋白质的分解作用以及其他一系列的生物化学变化，抑制有害微生物的活动，并增进产品的色香味品质。高浓度的食盐溶液具有强大的渗透压，当食盐溶液的渗透压大于微生物细胞液的渗透压时，微生物细胞内的水分就会向外渗出而使其脱水，导致细胞原生质和细胞壁发生质壁分离，从而使微生物活动受到抑制，甚至由于生理干燥而死亡。非发酵性蔬菜腌渍制品就是用高浓度的食盐溶液(10%～20%或以上)起到很好的防腐作用，而发酵性蔬菜腌渍制品则是利用乳酸菌活动生成乳酸来抑制有害微生物的活动。除此以外还伴有轻微的酒精发酵，产生乙醇等产物，能增进产品的香味。在腌渍过程及其后熟期间，由于蛋白质的分解产生氨基酸，如谷氨酸与食盐作用生成谷氨酸钠，另外如天门冬酰胺等都能赋于产品的鲜味；发酵中生成的有机酸或氨基酸与乙醇发生酯化反应，能形成乳酸乙酯、乙酸乙酯、氨基丙酸乙酯等，乳酸菌类在乳酸发酵的同时还生成具芳香的丁二酮（$CH_3COCOCH_3$）以及芥子苷分解后产生芥子油（异硫氰酸酯类）等，都能使产品形成香味。腌渍及后熟期间蔬菜原有的绿色消失，呈现出黄褐色，乃至最后呈棕黑色，是由于叶绿素变成脱镁叶绿素而失去原有绿色，加上酶褐变和非酶褐变的结果，最终生成棕褐色直至黑褐色物质。腌制品装坛后的后熟期愈长，黑色素的形成愈多，香气愈浓。如四川南充冬菜，装坛后要经过3年的日晒才算完全成熟，其成熟的标准就是冬菜变得乌黑而有光泽，香气浓郁而纯正，味鲜而回甜，坚实而脆嫩。

蔬菜腌渍品种类繁多，加工方法各异，加工周期有长有短，又有湿态、半干态与干态之分，不胜枚举，现仅举榨菜一例简介如下。

榨菜是用茎用芥菜的肥大肉质茎经盐腌、压榨和加入配料等多道工序制成的，是中国传统的蔬菜腌渍制品之一。榨菜按其加工工艺不同，可分为四川榨菜和浙江榨菜两类。以下介绍浙江榨菜的加工过程。

工艺流程：原料选择→第一次腌制→第二次腌制→修整分级→淘洗上榨→拌料装坛→复口封口→成品贮存。

工艺要点：

① 原料选择。将收获后的鲜菜头剔除空心、老壳菜，用刀削去老皮和老筋，不伤及菜肉。

② 第一次腌制。把削好的菜头铺入水泥池（缸）内，放一层菜头撒一次盐，然后进行轻踩勤踏，踏到食盐溶化、菜块湿润泛绿时，再放一层菜头撒一次盐，再行踩踏，直至腌满一池。每100kg用盐3kg，加盐时下层要少放，上层要多放。池腌满后盖上竹片，压上石块，腌制48h左右。腌后把菜头从池中起出，起时先将菜头在卤水中淘洗，菜头起出后立即上囤，囤基垫上竹片，层层踩紧。囤高约1.5～2.0m，面上压物，以利卤水沥出。上囤时间不超过24h。

③ 第二次腌制。菜出囤后过磅，进行第二次腌制，操作方法同前，勤踩重踏，层层踏紧。每100kg腌后菜头用盐5kg，池腌满后铺上竹片，压足石块，使卤水淹没菜头。一般腌制7天。腌好后起出菜头，在卤水中淘洗上囤，方法同前。这次囤身宜大不宜小，囤面只须耙平踏实，不压重物。上囤时间以12h为限。

④ 修整分级。经二次腌制上囤后的菜块进行修整，修去粗筋，剪去飞皮和菜耳，使外观光洁整齐。对长形和畸形菜进行适当剖切，使菜块大小均匀。当天取出的菜应当天修整完毕，不得过夜。然后按块形大小和质量进行分级，分为特级、甲级、乙级和丙级。

⑤ 淘洗上榨　分级好的菜块分别进行淘洗上榨。菜块在淘洗缸内再进行一次淘洗，以除尽泥沙。淘洗卤为第二次腌制后的滤清菜卤。洗净后，装入压榨机内压去过多的水分。压榨要缓慢，不使菜块破裂或变形，上榨压力和时间要适度，亦不宜过久。

⑥ 拌料装坛。出榨后称重，每100kg加入辣椒粉1.25kg、食盐3～4kg、混合香料粉200g、整粒花椒50g、苯甲酸钠50g。上述配料先混合均匀，然后分2次与菜块拌匀。拌好后即可装坛。一般分5次装入坛内，第一次约装25%，第二次30%，第三次20%，第四次15%，第五次10%，每装1次即用木棒捣紧，不留空隙，用力要匀。每只榨菜坛能装35～38kg左右。装满后撒上封面盐，再用腌过的干榨菜叶搓成团塞紧坛口。

⑦ 复口封口。装坛7天后进行检查，先将坛口干菜取出，如坛口菜块下陷，应添加同等级菜块补充，然后铺上塑料膜或箬壳，塞紧干菜叶，封上灰沙浆（水泥4份、河沙9份、石灰2份，加水调成稠浆）即为成品。每100kg鲜菜加工成榨菜约为33～34kg。

3.2. 蔬菜罐藏制品——青刀豆罐头

凡用蔬菜为原料采用罐藏工艺制成的产品称为蔬菜罐藏制品，俗称蔬菜罐头。利用罐藏方法保存食品在世界上只有100多年的历史。中国的罐头工业始于1906年，目前中国罐头年产量在2200～2400kt，其中蔬菜罐头约

占30%左右，是蔬菜加工中的一个大类。

蔬菜罐藏原理与水果罐藏原理相同（见水果和水果制品）。由于蔬菜的pH值多数大于4.5，所以必须采用超过100℃的加压杀菌，才能将罐内有害微生物杀死，达到商业无菌的要求。

蔬菜罐头品种很多，中国目前生产量较大的有清渍笋、蘑菇、水煮笋、番茄酱、青刀豆、清水马蹄、芦笋、青豆等。现举青刀豆罐头为例介绍蔬菜罐头的加工过程。

工艺流程：原料验收→切端拣选→盐水驱虫→预煮冷却→分选装罐→排气密封→杀菌冷却→揩听入库→打检贴标→成品贮存。

工艺要点：

① 原料验收。选择色泽深绿、肉质丰厚、脆嫩无筋、豆荚断面近圆形的原料。原料新鲜度越高，产品质量越好，采后到加工最长不超过24h。

② 切端拣选。用刀豆切端机或手工除去豆荚两端，同时拣去老豆和畸形、虫蛀、伤斑等的豆荚，并除去杂物。

③ 盐水驱虫。将切端后的刀豆于2.5%～3.0%的食盐水中浸泡10～15min，以驱出豆荚中的虫（豆螟的幼虫）。盐水与豆荚的比例为2∶1。随时捞去浮于液面的虫。浸过盐水的刀豆用清水淋洗1次。

④ 预煮冷却。用沸水将豆荚预煮3～4min，煮4～5次后须更换沸水。预煮后的豆荚迅速用冷水冷透。

⑤ 分选装罐。选择质嫩、无皱缩、色泽翠绿者装罐。有条装与段装之分。条装时选长度80～110mm者，理齐装入罐内；段装则选35～60mm者装之。同一罐中刀豆大小、色泽要基本一致。装罐后于排气密封前注入温度不低于75℃、浓度为2.3%～2.4%的热盐水。装罐量如下所示。

罐型	净重，g	刀豆，g	盐水，g
7114	425	260～275	150～165
8113	567	350～375	192～217
9124	850	520～560	290～330

⑥ 排气密封。加热排气密封时，罐头中心温度为65～75℃；抽气密封时，真空度为40～45kPa。

⑦ 杀菌冷却。杀菌公式：净重为425g、567g者为10′—25′—反压冷却/119℃；净重为850g者为10′—30′—反压冷却/119℃。杀菌后应迅速冷却至38～40℃。

3.3. 蔬菜干制品——金针菜

蔬菜干制品又称菜干或脱水蔬菜。蔬菜干制品应保持蔬菜原有风味，经糖渍或盐腌后干燥的产品不属于此类。蔬菜干制依其热源有自然干制和人工干制之分。自然干制是利用阳光和风力除去蔬菜中的水，通常有晒干、风干等法；人工干制采用干制设备，用人工热风，在有控制的条件下排除蔬菜中的水分。

蔬菜干制生产技术简单，成本低，产品质轻体小，不易变质败坏，携带食用方便，是蔬菜的主要加工方法之一。常见的有黑木耳、香菇、玉兰片、辣椒干、芦笋干、金针菜、脱水甘蓝、脱水四季豆、万年青等。现将金针菜的加工简介如下。

工艺流程：原料采收→蒸花→摊晾→烘晒→检验分级→包装→成品贮存。

工艺要点：

① 原料采收。金针菜的原料是黄花菜（又称萱草）的花蕾，采收时间与品种有关，早熟种宜在10～14时采摘，中晚熟种宜在13～16时采摘，即花蕾已充分长大而花苞尚未开放之前。采后要及时加工，否则花蕾会自然开放。

② 蒸花。将采回的花蕾疏松地放入蒸笼内，厚度约10cm，几层蒸笼叠在一起放在锅上或蒸柜内蒸制，待蒸汽外溢后再蒸8～10min即可完成。此时花蕾表软里硬，竖起稍弯，满身水珠，色泽黄绿。

③ 摊晾。蒸好的花蕾原笼晾透或倒在竹帘上摊晾，不宜用手触摸，摊晾8～12h。

④ 烘晒。经摊晾的花蕾于次日早上放在竹帘上日晒，待半干时进行一次翻帘，以后每隔3～4h翻动一次，一般需晒3天左右。有烘房设备的则可进行人工烘干，烘房温度要均匀，前期温度80～90℃，后期为50～60℃，湿气排除良好，烘干时间约6～8h。

⑤ 检验分级。主要从干燥度、色泽、身条、气味等来检验，并把成品分成一级、二级、三级，然后按级分别用塑料薄膜袋密封包装。每6～8kg鲜黄花可干制成1kg金针菜成品。

3.4. 蔬菜速冻制品——速冻荷仁豆

速冻保藏是当前蔬菜加工技术中保存风味和营养物质较为理想的方法，这项技术的应用在国内外都较迅速。中国速冻业起步较晚，但发展很快，目前全国各地尤其是黑龙江、上海、辽宁、江苏、浙江等省（市）都有大量生产。生产的主要品种有蒜薹、四季豆、甘薯块、芋艿、荷兰豆、马蹄、芦笋等20～30个品种。

速冻蔬菜利用很低的温度来抑制引起蔬菜败坏的微生物，同时也延缓了各种化学变化的速率，加上速冻前的烫漂处理，钝化了酶的活性，使由酶催化的一些生化反应受阻，快速的冻结使蔬菜组织细胞内的水分形成细小而分布均匀的冰晶，减少了冰晶对细胞壁的挤压作用，使产品解冻后能保持较好的质地，并减少汁液的流失。

速冻蔬菜主要靠低温来保存产品，所以产品的贮存、运输、销售都要在低温条件下进行，一旦解冻就必须及时加工和食用，否则将很快败坏。下面以速冻荷仁豆为例介绍加工过程。

工艺流程：原料选择→去柄、清洗→烫漂、冷却→甩干→速冻、包装→成品冻藏贮存。

工艺要点：

① 原料选择。荷仁豆又称荷兰豆，系带豆荚食用的豌豆品种。在豆荚已长大而豆粒未发育前采摘嫩荚，切莫过老，以免影响质量。采摘定要及时、适度，采摘后应在 6～8h 内加工，否则品质会趋老化。

② 去柄、清洗。用手先将豆荚的果柄连同萼片摘除，同时拣去杂质豆叶，再在清水中洗净捞出。

③ 烫漂、冷却。在沸水中烫漂 1min 左右即可捞出，立即投入流动水中冷却。

④ 甩干。在离心甩干机中速甩去豆荚表面的水分。

⑤ 速冻、包装。将豆荚用输送带送入流化式速冻机进行速冻，速冻温度控制在－30℃左右。对从出口处流出的速冻荷仁豆进行称量包装，每一塑料袋装量为 500g，装后将袋口热封，然后装箱、打包，送入－18℃的低温库中冻藏。

3.5. 蔬菜糖制品——冬瓜条

蔬菜的糖制与水果的糖制一样，其差别是所用原料不同（见水果和水果制品）。用蔬菜加工的糖制品亦称蜜饯，品种很多，现以冬瓜条为例介绍糖制方法。

工艺流程：选瓜→去皮→切条→硬化处理→烫漂、冷却→浸泡→糖渍→糖煮→成品贮存。

工艺要点：

① 选瓜。选择个大肉厚、老熟适度、无腐烂变质的冬瓜。

② 去皮。用手工或机械刨去瓜皮，不带青色，并除尽瓜瓤及种子。

③ 切条。切成长 4cm 左右、宽厚各 0.8～1.0cm 见方的冬瓜条。

④ 硬化处理。按 50kg 清水加 1.5kg 生石灰化成石灰水，静置 12h 后取其澄清液。将切好的瓜条浸没在石灰清液中，浸泡 12～15h，使瓜条质地坚实。

⑤ 烫漂、冷却。捞出硬化后的瓜条，入清水中漂净石灰残液，然后在沸水中烫漂 3～4min，投入冷水中冷却。

⑥ 浸泡。将烫漂、冷却后的瓜条再置入缸中，用清水浸泡 12～16h，使其轻微发酵（水面有少量泡沫出现时即可）。

⑦ 糖渍。每 50kg 瓜条用 33kg 白砂糖进行腌渍，一层瓜条一层糖，撒糖要下少上多，最上层用糖盖住瓜条，腌渍 24h 左右。

⑧ 糖煮。沥出糖卤，先将其煮沸，然后加入 10kg 白砂糖和腌渍过的冬瓜条，煮到糖液浓度达 50%（102℃）时，用文火再煮 5min。取出，放入缸中冷却，继续在糖液中糖渍 24h，再进行第二次糖煮。煮时加入少量亚硫酸氢钠（每 50kg 冬瓜条加 10g 亚硫酸氢钠）和 12kg 白砂糖，煮到冬瓜条呈半透明状、糖液浓度达 80%（112℃）时即可捞出冬瓜条，放入漆匾中翻拌冷却，这时冬瓜条返砂，色泽泛白，即为成品。晾透后，用聚乙烯塑料袋密封包装。

3.6. 蔬菜汁——番茄汁

蔬菜汁除单一菜汁和复合菜汁外，又有混浊菜汁和澄清菜汁之分。也有将蔬菜汁分为酸性菜汁、酸化菜汁、发酵菜汁和低酸性菜汁。酸性菜汁是从正常含酸蔬菜制备而成，如番茄汁、食用大黄汁、安第斯茄汁；酸化菜汁是在低酸度的菜汁中添加高酸度的果汁或菜汁，也可添加有机酸或无机酸，以提高菜汁的酸度（一般使 pH 值达到 4.0～4.2），使其能在较低温度下杀菌；发酵菜汁是从发酸性蔬菜中取得的汁液，是带有发酵风味的酸味菜汁，如泡酸菜汁；低酸度菜汁是从不带酸味的蔬菜制得的菜汁，由于 pH 值均在 4.6 以上，故要用加压杀菌方法才能达到杀菌的效果。现以番茄汁为例介绍蔬菜汁的加工过程。

工艺流程：原料选择→去蒂修整→去籽预热→打浆调配→脱气均质→加热装罐→密封杀菌→冷却措听→入库检验→包装→成品贮存。

工艺要点：

① 原料选择。应选择全红新鲜的水质番茄（即大果型的，小果型番茄往往带有粉质），不得有腐烂果实。

② 去蒂修整。摘去果柄，修去果蒂、斑点及青绿部位。

③ 去籽预热。用去籽机将番茄破碎脱籽，去籽后迅速用加热器将番茄加热至 85℃以上，以钝化果胶酶。

④ 打浆调配。用 3 道打浆机打浆，筛板孔径分别为 1.0mm、0.5mm、0.4mm，打出的浆汁中应无碎籽、果皮、黑点及杂质。然后按番茄汁 100 份、精盐 0.4 份、白砂糖 0.7～0.9 份的比例（重量）调配，并充分搅拌均匀。

⑤ 脱气均质。调配均匀后的番茄浆汁吸入真空脱气机中脱气 3～5min，真空度约 80kPa。脱气后进行均质，均质机压力为 14.7～19.6MPa。

⑥ 加热装罐。将均质后的番茄汁用热交换器加热至汁温 85～90℃，立即装罐或装瓶，装量分别为 200g、250g、533g。

⑦ 密封杀菌。装罐后，在汁温不低于 70℃的情况下封罐或压盖，然后进行杀菌。杀菌条件：净重为 200g、250g 者为 3′－（15～18）′/100℃（即用 3min 时间升温，然后在 100℃下保持 15～18min），净重为 533g（罐型 8113）者为 3′—（18～20）′/100℃（即用 3min 时间升温，然后在 100℃下保持 18～20min）。杀菌后迅速冷却。若用玻璃瓶包装，则应采用 80℃、60℃、40℃分段冷却。番茄汁是典型的混浊态蔬菜汁，产品有时会发生“平酸败坏”，这是由于原料污染率高、停工和生产间歇过长而造成耐热性微生物生长所致，应严格原料和生产过程的卫生管理及采用瞬时超高温灭菌法来防止。可在均质后通

时瞬时灭菌器，在125～127℃维持30s，立即冷却至95℃，装罐密封，倒置2min，再行冷却。

4. 经济概况

蔬菜和蔬菜制品是重要的副食品，与人们的日常生活休戚相关。据联合国粮农组织(FAO)1985年统计，全世界蔬菜产量为402.4Mt。中国是世界上蔬菜产量最多的国家，据不完全统计，1986年中国城镇人口商品蔬菜总消费量约32.0Mt。

据《中国食品工业年鉴》统计，1989年中国蔬菜出口到37个国家和地区，其中香港350375t，日本246908t，前苏联61206t。中国的蔬菜制品已销往120多个国家和地区，出口数量较大的有蔬菜罐头、蔬菜腌渍品、蔬菜干制品、蔬菜速冻制品，其中各种罐头输往香港、前苏联、德国等78个国家(地区)；香菇输往香港、日本、新加坡等24个国家(地区)，黑木耳输往香港、日本、新加坡等25个国家(地区)，辣椒干输往香港、日本、新加坡等20个国家(地区)，金针菜输往香港、新加坡、泰国等15个国家(地区)，山野菜输往香港、朝鲜、日本、德国等地；榨菜输往日本、新加坡、马来西亚等5个国家(地区)。几乎没有进口蔬菜和蔬菜制品。

基本参考文献

1. 中国农业科学院蔬菜研究所主编，《中国蔬菜栽培学》，中国农业出版社，北京，1987年。
2. 陈学平主编，《果蔬产品加工工艺学》，中国农业出版社，北京，1995年。
3. Cruess, W. V., "Commercial Fruit and Vegetable Product", 4th ed., McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1958.
4. Luh, B. S., Woodroof, J. G., "Commercial Vegetable Processing", The AVI Publishing Co., Inc., Westport, Conn., 1988.

shujiao
树 胶 Gums

林少雯 上海凯惠食品添加剂有限公司
凌关庭 上海市食品工业研究所

1. 植物类胶质 …… 1032
1.1. 阿拉伯胶 …… 1032
1.1.1. 结构 …… 1032
1.1.2. 性质 …… 1032
1.1.3. 用途 …… 1032
1.1.4. 产品质量标准 …… 1033
1.2. 纤维素及其衍生物 …… 1033
1.2.1. 微晶纤维素 …… 1033
1.2.2. 羧甲基纤维素或纤维素胶 …… 1033
1.2.3. 甲基纤维素和纤维素混合酯 …… 1033
1.2.4. 羟乙基纤维素 …… 1033
1.2.5. 纤维素醚 …… 1034
1.2.6. 产品质量标准 …… 1035
1.3. 瓜尔豆胶及其衍生物 …… 1035
1.3.1. 结构 …… 1036
1.3.2. 瓜尔豆胶衍生物 …… 1036
1.3.3. 性质 …… 1036
1.3.4. 产品质量标准 …… 1038
1.4. 魔芋粉 …… 1038
1.4.1. 来源和制法 …… 1038
1.4.2. 结构 …… 1038
1.4.3. 性质 …… 1038
1.4.4. 产品质量标准 …… 1039
1.5. 槐豆胶 …… 1039
1.5.1. 来源和制法 …… 1039
1.5.2. 组成 …… 1039
1.5.3. 性质 …… 1039
1.5.4. 用途 …… 1040
1.5.5. 产品质量标准 …… 1040
1.6. 果胶 …… 1040
1.6.1. 原料 …… 1040
1.6.2. 制造方法 …… 1040
1.6.3. 结构 …… 1040
1.6.4. 性质 …… 1041
1.6.5. 用途 …… 1042
1.6.6. 产品质量标准 …… 1042
2. 海藻类多糖胶质 …… 1043
2.1. 琼脂 …… 1043
2.1.1. 来源和制法 …… 1043
2.1.2. 结构 …… 1043
2.1.3. 性质 …… 1043
2.1.4. 用途 …… 1044
2.1.5. 产品质量标准 …… 1044
2.2. 海藻胶及其衍生物 …… 1044
2.2.1. 原料 …… 1044
2.2.2. 制造 …… 1044
2.2.3. 海藻胶的结构 …… 1045
2.2.4. 海藻胶的性质及其影响因素 …… 1045
2.2.5. 用途 …… 1046
2.2.6. 产品质量标准 …… 1046
2.2.7. 藻酸丙二醇酯 …… 1046
2.3. 卡拉胶 …… 1046
2.3.1. 生产方法 …… 1046
2.3.2. 结构 …… 1046
2.3.3. 性质 …… 1047
2.3.4. 产品质量标准 …… 1049
3. 微生物源多糖胶质 …… 1049
3.1. 黄原胶 …… 1049
3.1.1. 来源和制法 …… 1049
3.1.2. 结构 …… 1049
3.1.3. 性质 …… 1050
3.1.4. 产品质量标准 …… 1051
3.2. 结冷胶 …… 1051
3.2.1. 制法 …… 1051
3.2.2. 结构 …… 1051
3.2.3. 性质 …… 1052
3.2.4. 产品质量标准 …… 1052
参考文献 …… 1052

过去，树胶泛指一系列广泛范围的化合物，包括多糖、萜烯、蛋白质及合成树脂。近代，树胶则专指来自植物和微生物中能在水中生成溶液或粘稠分散相的多糖或其衍生物[1]。开始是指树木伤裂处分泌的粘胶液干涸而成的无定形物质，主要成分为多糖醛酸的钙、镁、钾盐，后来扩展到许多从陆生和海生植物(包括种子)中用水浸取出来的多糖。随着工业的发展，又扩大到本来在水中不能分散的多糖（纤维素、淀粉等）经加工而成的水溶性多糖衍生物[2]。

按其来源，树胶可分为：①植物类胶质，②海藻类胶质和③微生物源胶质。近年又出现了改性树胶，包括纤维和淀粉衍生物及某些树胶的改性物如低甲氧基果胶、丙二醇藻酸盐、三乙醇胺藻酸盐、羧甲基槐豆胶及羧甲基瓜尔胶等[1]。

本条目仅分别介绍植物类、海藻类和微生物源类的主要品种[3~7]。

1. 植物类胶质[6]

植物类胶质包括植物渗出物、纤维素及其衍生物、果实（种子）胶和根的分泌物三大部分，主要品种有阿拉伯胶、微晶纤维素、羧甲基纤维素、纤维素醚、瓜尔豆胶、槐豆胶、果胶等。

其他如黄蓍胶、落叶松胶、欧车前胶等也有报道。

1.1. 阿拉伯胶[6]

阿拉伯胶（Arabic Gum）[9000-01-5]是金合欢属(*Acacia*)中的各种树的树皮割流所得的渗出物[7a]。主要的品种有阿拉伯胶树（*Acacia senegal*）、华美相思树(*Acacia laetia*)和塞伊耳相思树（*Acacia seyal*），但商品阿拉伯胶中的80%来之于阿拉伯胶树。最主要的生产地域在非洲的苏丹、尼日利亚、塞内加尔和毛里塔尼亚。

为获得胶质，一般在每年十月的干燥季节在树干上割剥掉5cm×60cm的树皮，经4～8周，胶质自行渗出时由人工收集。每棵树每年约可得250g，根据呈色和透明度由人工分成若干级。对食用和药用品，将渗出胶溶于水，经离心或过滤净化后作巴氏灭菌并喷雾干燥，以获得细粉状制品。

1.1.1. 结　构

阿拉伯胶约由98%的多糖和2%蛋白质组成。这种多糖属高聚物，其主键由(1→3)键合的β-D-半乳糖基，侧键有长2～5个单位的（1→3）-β-D-半乳糖基，由(1→6)键合在主键上。主键和侧键上均可键合有α-L-呋喃阿拉伯糖、α-L-吡喃阿拉伯糖、α-L-鼠李糖、β-D-葡萄糖醛酸和4-*O*-甲基-β-D-葡萄糖醛酸基[6]。

多聚糖单体中各单位的相对含量见表1，分子量为(1～2)×10^5。

表1　阿拉伯胶的结构组成

单　体	组成，%
半乳糖	42
阿拉伯糖	31
鼠李糖	13
葡萄糖醛酸	13
4-*O* 甲基葡萄糖醛酸	1

虽然阿拉伯胶中的2%蛋白质所占的量不多，但它作为乳化剂的功能是不可缺少的。蛋白质以共价键的形式与多糖联结，惟对这种键的性质尚不清楚。

1.1.2. 性　质

(1) 粘度　在所有一般的商品胶（未水解的）中，阿拉伯胶水溶液的粘度是最低的。这显然是由于其高度的分枝结构和球状（不易伸展）形态所致。阿拉伯胶易溶于水而不致结团，制备30%～50%浓度的水溶液非常容易。

溶液呈牛顿流变性。在pH 3～10范围内，pH对粘度的影响很小。低于pH 3时，羧酸基团的离子化作用受到抑阻，结果就趋向于胶凝或沉淀。

(2) 乳化性　阿拉伯胶液一个非常重要的特性是可在油-水界面有吸附的倾向，并使之形成一层稳定的膜。这层膜的表面粘弹性与水相的稀释度无多大关系。这是因为阿拉伯胶中富含蛋白质的部分所致。乳浊液在有电解质时依然稳定，在大范围的pH条件下也很稳定。

(3) 凝聚性　阿拉伯胶的凝聚层是一种高分子的大型团聚体，它可包埋和固定大量的溶剂和所溶解的色素、香料或香精。凝聚层中最重要的一种实例，是形成3%阿拉伯胶和明胶及少量醋酸的混合体。这酸可在低于明胶等电点的pH以下使蛋白质和阴离子的阿拉伯胶之间发生相互作用。

阿拉伯胶包埋作用十分重要，例如用于生产“无碳”复写纸和用于甜食、饮料、汤料混合干粉中的微胶囊化。

1.1.3. 用　途

阿拉伯胶最主要的用途是用于食品，主要用于糖果、饮料和固定香味[9]。如阻止蔗糖的结晶（返砂），并使脂类组分乳化，以保证其分布均匀。利用阿拉伯胶来使果仁糖果、雪花软糖等涂层糖果的口感爽滑可口。用阿拉伯胶制造的柑橘精油浓缩乳化液来生产软饮料时，是一种很好的乳化稳定剂。阿拉伯胶对香料的捕集有一定的选择性，尤其适用于柑橘类精油。

阿拉伯胶在其他工业中的用途不广。仅用于微胶囊、胶粘剂和平版印刷。

1.1.4. 产品质量标准

美国（FCC）于 1981 年有一标准公布，至今未见更新。联合国 FAO/WHO 于 1986 年公布一标准，1990 年作了部分调整。两者比较见表 2。

表 2　美国及 FAO/WHO 的阿拉伯胶产品质量标准

指标名称		FCC,1981	FAO/WHO,1990
砷(以 As 计),mg/kg	≤	3	3
酸不溶性灰分,%	≤	0.5	0.5
总灰分,%	≤	4	4
重金属(以 Pb 计)含量	≤	0.004%	40mg/kg
不溶性物质,%	≤	1	
铅,mg/kg	≤	10	10
干燥失重,%	≤	15	15
淀粉或糊精		阴性	阴性
含单宁树胶		阴性	阴性
酸不溶性物质,%	≤		1.0
旋光度$[\alpha]_D^{20}$(以干基计),(°)			−26～34
氮,%			0.27～0.39
沙门氏菌			阴性/1g
大肠杆菌			阴性/1g

1.2. 纤维素及其衍生物[7]

1.2.1. 微晶纤维素

木质纤维素用 2.5mol/L 盐酸煮沸 15min，纤维素中的无定形部分即被降解，而残留质点大小为 0.2～2.0μm 的结晶纤维素。经纯水漂洗后，由喷雾干燥取得结晶团聚的粉末，称为微晶纤维素（MCC）。

这种形式的 MCC 主要用于食品配料和药品的压片。MCC 又是一种良好的载体，可吸附较多的油、水、醇和酸，如醋酸、香精和香辛料等食品的配料。

当与其他胶（如 10%羧甲基纤维素）的溶液喷雾干燥时，可得到胶体形式的 MCC，它在食品中具有稳定剂的功效。由于其本身并不能形成粘稠溶液，故胶态 MCC 往往与其他胶（如黄原胶）配合使用。其用途范围很广，如用于冷冻甜食及其他乳制品、沙司和色拉调料等食品。

1.2.2. 羧甲基纤维素或纤维素胶

纤维素与一氯醋酸在碱性条件下处理，可获得羧甲基纤维素（CMC）。按反应条件的不同，可获得羧甲基团取代度很广的范围，即 0.4～1.4（最高理论值为 3.0）。CMC 溶液呈假塑性的流变性，部分分子量高而取代度数较低者则呈触变性。这种触变性在悬浮固体时是有用的。

CMC 溶液的粘度与温度密切相关，在 20℃至 70℃之间，其初始粘度可下降 2/3 以上，但在 pH 4 至 12 之间，pH 几乎对粘度没有影响。纤维素的结构骨架很容易为酶、酸和氧化剂降解。

CMC 可与大多数水溶性非离子型胶和许多阴离子型胶相容。但在与黄原胶配合时，必须注意将黄原胶中的纤维素酶失活。在与瓜尔豆胶和羧乙基纤维素配合时，具有增效作用。

CMC 在许多食品中起悬浮剂的作用，如用于饮料和糖浆，但由于其粘稠口感而使它的应用受限制。CMC 最普通的用途是与其他胶质复配后控制冰淇淋中冰结晶的生成和改善其组织结构。

在工业应用方面，CMC 是有效的成膜剂，如用于平版印刷液、纸张涂层和纺织品印染（另见纤维素衍生物）。

1.2.3. 甲基纤维素和纤维素混合酯

甲基纤维素由纤维素和氯化钾烷在碱性条件下制得。如有环氧化物（如环氧乙烷或环氧丙烷）参与，则可制得各种不同的纤维素酯。它们的增稠效果取决于加工的条件和需用者的要求。其流变性以牛顿流体至略呈假塑性不等。

由于纤维素酯均属中性，故可与各种盐类和用于食品的其他配料以及工业配方相容。

甲基纤维素和纤维素酯类有一个很有价值的性质，即当水溶液加热后会趋向于形成凝胶。加于馅饼和糕点馅芯中，由于其热凝胶性，故当焙烤时可减少溢沸现象。在搅打浇头、油炸面拖料和冷冻甜食之类中，也是很有用的一类添加剂。

甲基纤维素酯类（或称纤维素甲基醚之类）在工业上具有广泛的用途，其中包括：

（1）胶粘剂　用于胶合板的层压、雪茄和卷烟制造以及墙纸糊料。

（2）陶瓷加工　陶瓷配料和釉质流变性的精密控制，以利注模等操作。

（3）建筑物　加于砖石建筑的灰浆中，可提高可操作性和持水性，防止收缩和出现裂缝，作为干墙连接物的胶泥和粘接剂。甲基纤维素酯在乳胶漆的生产中用作增稠剂。

（4）除漆剂　因兼有有机的和水的溶解性，故兼有稠化和粘着作用。

（5）药物　包括控制药物的释放和片剂涂层。

1.2.4. 羟乙基纤维素

由纤维素用环氧乙烷和碱处理而得羟乙基纤维素

(HEC)。这种衍生物不得加入食品，但可用于接触食品的组分，如包装纸的粘合和涂层。

HEC除加热后不能形成凝胶外，其他性质与纤维素甲基醚(甲基纤维素)相似。可用于电镀、化妆品的成型、乳化胶和石膏、水泥、石灰和砖石等建筑材料。可制成防水、防溶剂的涂层。在纺织品中，是优良的经向浆料。HEC的增稠性在油田堵水作业中用途广泛。HEC的假塑性的流变性可用于颜料和头发香波的生产。

1.2.5. 纤维素醚

(1) 制法 用棉花纤维或木质纤维作为原料，先用强碱水溶液与纤维素作用，然后用卤代烷烃如一氯乙酸或氧化甲烷进行反应，或用环氧化物(如环氧乙烷或环氧丙烷)进行反应。也可用这些烷基化试剂进行联合处理，如用氯甲烷和环氧丙烷一起处理，用这种工艺可进一步扩大产品的性能范围，如可生产纤维素的复合衍生物——羧丙基甲基纤维素。

(2) 结构 构成纤维素的每个葡萄糖基上有三个能醚化的OH基，故理论上最大的醚化度(或称取代度，DS)为3.0，即在一个脱水葡萄糖基上的每一个羟基可以有一个取代基。甲基纤维素的DS为2.0，羟丙基甲基纤维素的DS为1.7。

在商品市场中，一些纤维素衍生物常按DS来表示，如以羧甲基纤维素为例：

CMC型号①	DS值范围	钠含量,%
4	0.38～0.55	4.5～6.1
7	0.65～0.95	7.0～8.9
9	0.80～0.95	8.1～9.2
12	1.15～1.45	10.5～12.0

① 美国Aqualon公司用于表示DS的型号，其DS分别为0.4，0.7，0.9和1.2。

(3) 纤维素醚的性质

a. 溶解度 只有当DS达到一定值时纤维素醚才能完全溶解于水，如CMC的DS值应为0.4。当低于0.7时，CMC溶液有较高的粘度和触变性，这对悬浮不溶性固形物是有利的。用途最广泛的CMC的DS为0.7。

标准的羟乙基纤维的DS为0.9～1.0，在这样的DS下，可获得最满意的对水的溶解度。甲基纤维素和羟丙基纤维素的DS一般在2.0以内。

影响甲基纤维素醚在有机溶剂中溶解度的物质有二氯甲烷和甲醇、乙醇、异丙醇的混合物、氯仿和甲醇或乙醇的混合物、冰醋酸、甲酸、吡啶、碳酸丙烯、二甲基甲酰胺和糠醇等。

甲基纤维素在水和有机溶剂中双重溶解性是很有利用价值的，如用作油漆的去除剂、药片的涂层等。

与其他水溶性聚合物一起，如何使其粉状体能分散于水中是非常重要的。某些工业级中性醚类可经表面处理降低最初的水化速率，从而有助于制成无团块溶液。

b. 粘度 选择各种不同分子量级的纤维素浆和控制反应条件，可得到各种粘度的产品。

c. pH、温度、酶和其他配料的影响 环境条件对纤维素醚的影响因素综述见表3。

表3 纤维素醚的环境影响

影响因素	CMC	甲基纤维素混合醚	羟乙基纤维素
pH	在pH 7～9时粘度最高，稳定性较好。低于pH 4时粘度急剧提高。在弱酸下长期稳定性较差。提前加酸有助于在水中的溶解	适当的pH为3～11；高于或低于该pH时，粘性逐步消失。在强酸或强碱中的稳定性很差	正常pH为3～11。在强酸或强碱中长期稳定性很差
盐类	可容忍中等水平量的一价盐类。如取代度提高则容忍量也随之提高。两价盐类是可容忍的界限，三价金属离子就会导致沉淀	可容忍中等至高含量的一价和多价盐类	可容忍高浓度的一价和多价电解质。对盐溶液有良好的增稠性
温度	加热时粘度急剧下降(从20℃加热至70℃，下降70%～80%)。冷却后可复原。热稳定性中等	加热至50～60℃，溶液变成凝胶(浓度1%～2%)；冷却后重新溶解。即使在低浓度下，亦可在表面形成凝胶	当温度从20℃提高至70℃时，粘度急剧下降约60%～80%。冷却后复原。热稳定性中等
与其他增稠剂的相容性	与大多数阴离子和中性胶有良好的相容性。与瓜尔豆胶和羧乙基纤维素有增效作用	与其他物料有优良的相容性	与其他物料有优良的相容性
对微生物的稳定性	对纤维素酶敏感，需防腐保存	比CMC或羧乙基纤维素的敏感性差	与CMC相似

表 4　纤维素醚的产品质量标准

指　标　名　称		微晶纤维素 (FCC，1981)	羧甲基纤维素钠 (FCC，1981)	甲基纤维素 (FAO/WHO，1984)	羟丙基纤维素 (FAO/WHO，1986)
碳水化合物（以纤维素及干基计），%		97.0～102.0			
砷（以 As 计），mg/kg	≤	3	0.0003%	3	3
重金属（以 Pb 计），mg/kg	≤	10	0.004%	40	40
干燥失重，%	≤	5	10	10	10
pH 值					
未过 37μm 筛者		5.5～7.0			
通过 37μm 筛者		5.5～7.0			
灼烧残渣，%	≤	0.05		1.5	0.5
水溶性物质，%	≤	0.16			
2%溶液粘度，Pa·s			0.025		
钠含量（干燥后），%			9.5		
含量（以干基计），%	≤		99.5		
醚化度（以干基计），%	≤		0.95		
铅，mg/kg	≤		10	10	10
甲氧基含量，%				25～33	
1%溶液 pH 值				5.0～8.0	5.0～8.0
羟丙氧基团，%	≤				80.5

1.2.6.　产品质量标准

见表 4。

1.3.　瓜尔豆胶及其衍生物[7]

瓜尔豆胶系由瓜尔豆（*Cyamopsis tetragonolobus*）种子的胚乳经清理、干燥、磨粉而得。这种豆科植物主要生长在印度和巴基斯坦的干旱和半干旱地区。在种植之前和种子将成熟之前需要雨水方能使作物生长良好。

送往加工厂的原料，经筛选以除去泥土、石子、沙、金属杂物、荚壳和碎豆。一般都采用标准的震动式清豆机、电磁装置和筛子。

筛清后的豆粒落入两平行磨片，一个是静片，另一个是速度为 1450～1800r/min 的动片。经磨片后种子刚好分成两瓣，并使胚芽脱落。还有一些其他类型的劈裂机，包括针型磨和改良的锤式磨。劈开所得的混合物由气流输送至旋风分离器，并落入一 10 目筛子，分出胚芽。胚芽约占种子的 55%，其中含蛋白质 42%，供作动物饲料用。

大于 10 目的除去胚芽后的筛余物，约占种子的 51%；其中含胶 61%～62%，在随后的加工中约可提得 83%～84%。

为取得高质量的胶，豆瓣应迅速加热至 105℃，使胚乳成为橡胶似的有弹性，而种子的外皮是脆的、可被锤掉和吹掉。瓜尔豆胶的胚乳在高温下极易降解而失去增稠性。因此胚乳不应加热至 115℃以上，以避免这种损失。在高温快速阶段之后，应使物料迅速降至 60℃以下，并将其放于周围大气温度下。对近代的大型设备，在进入脱壳磨之前，含水的豆瓣先由带式输送带送入电加热器，使温度提高至 115℃并维持 15s。

劈成两半的胚乳可简单地通过磨盘、锤磨或其他切割设备而制成粒状的瓜尔豆胶。

一般在脱壳之后，豆瓣经洗涤（除去附着的杂质）并吸水，然后通过一隧道式输送带在其中保持约 90min。这时水分的含量至少达 70%。然后在一高速锤式粉碎机中作瞬间粉碎，粉碎机中强力送入 425℃的空气。强气流将杂质颗粒带走，而蒸汽则使胚乳片爆裂并裂解。在粉碎时的温度和水合作用必须小心控制，这样可使产品精磨时不致使瓜尔豆胶降解。出口的气温维持在 95℃，由绝缘管道送入旋风分离器，以防水分冷凝。粉碎后的物料由气流输送至旋风分离器中，收集于分级筛上，以使最终产品达到一定的细度，通常为 40～250 目。用这种方法制得的瓜尔豆胶，其化学成分见表 5。

表 5　典型的瓜尔豆胶的组成

组　成	数　值
半乳甘露聚糖，%	75～85
水分，%	8～14
蛋白质（N×6.25），%	5～6
粗纤维，%	2～3
灰分，%	0.5～1

1.3.1. 结　构

瓜尔豆胶 [9000-30-0] 中有功能作用的多糖是瓜尔糖 (guaran)，其主键为 (1→4) -β-D-甘露糖单位，其侧键则由单个的 α-D-半乳糖单位以 (1→6) 键与主键相接，见图 1。平均在主键上每两个甘露糖单位中有一个半乳糖单位在 C-6 位与之相联，甘露糖对半乳糖之比为 1.8∶1[10]。

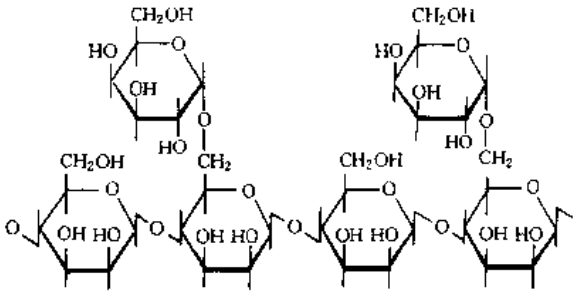


图 1　瓜尔豆胶的基本单元

1.3.2. 瓜尔豆胶衍生物

在制备这类衍生物时，先使瓜尔豆粉或瓜尔豆的胚乳在水和/或有机溶剂配成非均相的浆状物，水使胶质胀润从而使化学品能渗入其内部达到均匀的取代。水相还能帮助除去反应副产品。用硼酸盐所得的瓜尔豆胶衍生物产品可用水溶剂混合液或单独用水提取而得以纯化。

但具有商业价值的瓜尔豆胶的酯类至今只有瓜尔豆胶的磷酸酯。且酯化反应一般均需在酸性条件下反应。

瓜尔豆胶中每个糖单位上平均有三个羟基可导致衍生作用。如果一个取代基团不导入新的羟基，则其最大的取代度 (DS) 为 3。如取代基团本身有羟基，如羟丙基，则可使侧链进一步延伸；每一个糖基单位上引入取代物后的平均羟基数，用摩尔取代度 (MS) 表示，并可超过 3。各多糖链内和链单位内各羟基上取代基的实际位置，取决于反应条件、试剂的种类和试剂量等各个方面。

最普通的瓜尔豆胶衍生物的化学结构和它们的取代度见表 6。

表 6　一些具有商业价值的瓜尔豆胶衍生物

衍生物种类	取代基的结构	离子电荷	DS 或 MS
羟丙基瓜尔豆胶	$-CH_2CH(OH)CH_3$	非离子型	MS= 0.3～1.6
羟甲基-羟丙基瓜尔豆胶	$-CH_2COONa^+$	阴离子	DS= 0.05～0.3
	$-CH_2CH(OH)CH_3$		MS= 0.2～0.5
羟甲基瓜尔豆胶	$-CH_2COONa^+$	阴离子	DS= 0.05～0.3
2-羟基-3-三甲基氨氯化丙基瓜尔豆胶	$-CH_2CH(OH)CH_2$ $-N^+(CH_3)Cl^-$	阳离子	DS= 0.05～0.2

1.3.3. 性　质

(1) 水化粘度　与大多数磨细的水溶性聚合物一样，如不经有效的搅动，瓜尔豆胶及其衍生物分散于水中时往往形成团聚状的不完全溶解的聚合体。在开始胀润之前需使所有的单独质点得以潮润。为此需使瓜尔豆胶经由一特殊的放料漏斗以分散于搅成旋涡状的水中，以避免团块的形成并可使之完全溶解。

用乙二醛或硼砂使瓜尔豆胶及其衍生物的化学键交联，也是有效混溶的一种方法。它可延缓水化并使其在开始水化之前得以有效的分散。用乙二醛交联的产品，浆液的 pH 在 7 或以上，以完成水化作用。而一旦溶解后，该溶液即可调节至任何 pH 值。如用硼砂处理过的产品，其 pH 必须低于 8，以实现水化作用；而如将 pH 值提高至 8 以上，则该浆液就会成为凝胶。

溶解度和粘度一般将随颗粒大小和 pH 值的降低和温度的提高而增强。

不少瓜尔豆胶衍生物的水化速度大于天然的瓜尔豆胶，而水化率一般会随着取代度的增加而提高。如存在溶解的盐类，蔗糖和其他亲水剂的存在会降低瓜尔豆胶的水化率。

(2) 流变性　与大多数高分子量聚合物一样，瓜尔豆胶及其衍生物呈假塑性的流变性。但是，如与黄原胶结合，就会对诸如乳制品之类带来非常有用的性质。

瓜尔豆胶及其衍生物异常的粘度，反映出它们有很大的流变学容积和趋向于分子之间的氢键联结。瓜尔豆胶的分子量在 100 万至 200 万之间。但其衍生物由于在衍生反应中有所降解而分子量较低。

(3) 温度的影响　无论是天然的还是衍生物的瓜尔豆胶，当其溶液加热时粘度会急剧下降。与其他大多数聚合物一样，随着在水中水化作用的减弱及聚合物链柔度的提高而使粘度降低。由于其热稳定性非常好，因此其粘度会随着冷却而恢复。

(4) 与其他聚合物和表面活性剂的相互作用　瓜尔豆胶能与某些线型多糖，如黄原胶、琼脂糖和 κ-型卡拉胶相互作用而形成复合体。这种相互作用比之槐豆胶相对较弱。在低离子强度下，与阴离子聚合物和阴离子表面活性剂配合后有增强粘度的协同作用。这些阴离子化合物被吸附在中性聚合物上，并因此而扩大了瓜尔豆胶的分子。这是在所吸附的带阴离子的功能基团之间发生相互排斥作用的结果。如加入电解质，导入相反的离子从而

中和了阴离子电荷，并因而破坏了协同作用。

(5) 交联和胶凝作用　瓜尔豆胶的水溶液在控制的 pH 条件下，用交联剂处理后，其粘度会明显增加，或形成凝胶。不论其刚性如何，这种“凝胶体”是粘弹性的流体，会缓慢下落，并在平坦表面上流动。

有效的交联包括硼酸盐和过渡金属离子，如钛或锆。凝胶的机理可包括氢键联结，但主要的作用是在不同聚合链上成对顺或羟基之间的交联。

交联反应需采用碱以产生有反应活力的硼酸离子(硼酸的 pK_a 值为 9.3)。硼酸与瓜尔豆胶的凝胶体对剪切是可逆的，亦即在切割或破裂后，凝胶体可恢复至原来的凝胶状态。过渡金属的凝胶则是非可逆的。

交联反应物的浓度对粘度和凝胶强度十分重要。交联的频率值提高，粘度可达最大。当聚合物成为不溶时，粘度又下降。钛交联剂对瓜尔豆胶和羟基瓜尔豆胶的影响见表 7。

表 7　钛离子浓度对瓜尔豆胶及其衍生物的影响

钛浓度 mol/L	因钛所导致的粘度提高，%		
	天然瓜尔豆胶	HPG (MS 0.4)①	HPG (MS 0.6)①
0.0066	400		
0.0088	677		
0.011	769	348	200
0.018	815		
0.022		201	
0.22	沉淀	沉淀	591

① HPG ——羟基瓜尔豆胶；
MS ——羟基的摩尔取代度。

交联提高了瓜尔豆胶在高温对水解的抵抗，能有效地使其良好的粘度成倍地延长持续时间。这是瓜尔豆胶交联的基本原因，这一功能被应用于高温油井的油田作业。

(6) 降低摩擦力　瓜尔豆胶及其高粘度的衍生物有助于降低流体的摩擦力，消除泵送液流的湍流现象。溶解少量的瓜尔豆胶，如 0.001%至 0.05%，即可降低流体摩擦力 20%至 70%。由于流体摩擦力的降低，可大量节约泵送和能源，尤其是长距离的大量泵送。

(7) 剪切稳定性　与纤维素衍生物或大多数合成聚合物不同，瓜尔豆胶及其衍生物可经受长期的高剪切而其粘度不致有所下降。

(8) 耐盐性　瓜尔豆胶是一种中性的多糖，因此无论是多价的或一价盐类，均能耐受。瓜尔豆胶的衍生物，如羟基瓜尔豆胶，即使在浓的钙盐溶液中，也表现出优越的性能，见表 8。

表 8　瓜尔豆胶及其衍生物的耐盐性

介　质	天然瓜尔豆胶粘度，Pa·s	羧丙基瓜尔豆胶粘度，Pa·s
水	4.6	2.6
25% NaCl	6.3	6.0
25% $CaCl_2$	0.6	5.1

注：测定条件为 Brookfield RVT 粘度计，转速 20r/min，25℃，溶液浓度 1%（重量）。

在钙离子浓度高时，瓜尔豆胶呈不溶性，尤其在高 pH 时。瓜尔豆胶及其衍生物在有多价金属离子存在时，一般是不溶的。如溶液中已加有多价金属盐，则瓜尔豆胶和大多数商品性衍生物会形成凝胶，虽然非离子型的衍生物对多价盐类更迟钝一些。金属离子对衍生物的顺式羟基交联键有明显的瓦解作用。

(9) 吸附和絮凝作用　瓜尔豆胶及其衍生物可吸附于亲水性固体的表面，尤其是无机盐质点。聚合物分子上的长键能桥接若干质点，并因之形成大的束，它很容易通过过滤或离心从溶液中分离出来。聚合物的量占总固体的 1～50mg/kg 时，呈悬浮胶液。

阳离子型瓜尔豆胶衍生物遇带负电荷的有机物，如污水、纤维素纤维，会发生絮凝作用。这些质点的表面电荷平衡时，它们之间的静电排斥力随之降低，从而促进了絮凝。

非离子型和阴离子型瓜尔豆胶衍生物的浓度为 0.5%～1.0%时，可有效地分布于纤维素纤维中，并降低絮凝率。被吸附的瓜尔豆胶具有保护胶体、稳定立体结构和不使纤维絮凝的功能。

(10) 成膜性　瓜尔豆胶及其衍生物可由水溶液形成薄膜。膜的性质取决于瓜尔豆胶的类型。例如，未改性的瓜尔豆胶液因含有许多不溶性的质点而形成不透明的粗糙的膜，而羧甲基衍生物则可获得较透明的膜。

由天然瓜尔豆胶制成的膜呈脆性，有很高拉伸强度，受应力时不能拉长延伸。这种性质是由于聚合物的线型结构，和分子内部很强的氢键结合所致。如加入增塑剂，如甘油、聚甘油或亲水性弱的瓜尔豆胶（如羟丙基衍生物），则可使膜变得柔软些。

(11) 稳定性　瓜尔豆胶是种子中储存的多糖，以供育苗时提供能量。因此，某些酶类可使之解聚。故瓜尔豆胶溶液需采用适当的防腐剂以防止其粘度的损失。具有中等至较高取代度的瓜尔豆胶衍生物，容易为酶所水解，当取代度达到 0.4 或以上，则不为酶所水解。

与其他多糖类物质一样，瓜尔豆胶及其衍生物在 pH 3 或以下的酸性溶液中会导致降解。被水解的是糖苷键，结果粘度急速丧失。在轻度偏碱的 pH 值下，链段还原末端 β-位的切断反应，使链缓慢缩短，这一过程比酸水解要慢。

氧和其他自由基，能随机地使链段分裂并丧失粘度，在过渡金属离子存在下，可通过氧化/还原作用而使这种反应加速。与酶的降解不同，化学降解作用无法对衍生作用加以阻止。

在制造过程中，瓜尔豆胶及其衍生物对碱/氧、强氧化剂和自由基的敏感性可被用来降低产品的分子量和获得低粘度的溶液。

瓜尔豆胶加热至很高温度时可导致热降解。瓜尔豆胶溶液加热至80～95℃并持续一定时间，就可丧失粘度。而其衍生物常较稳定。当与硼砂或过渡金属离子一起交联时，其稳定性可增至120℃维持6h以上不变。

1.3.4. 产品质量标准

美国标准（FCC，1981）如下：

酸不溶物，%	≤	7
砷，mg/kg	≤	3
总灰分，%	≤	1.5
半乳甘露聚糖，%	≥	66.0
重金属（Pb计），%	≤	0.002
铅，mg/kg	≤	10
干燥失重，%	≤	15
蛋白质（N×6.25），%	≤	10
淀粉		阴性

联合国FAO/WHO（1995）公布的标准中，除上述各项外，尚有“硼酸盐试验阴性”这一指标。

1.4. 魔芋粉

魔芋粉（Konjac flour）亦称蒟蒻粉。系多年生草本植物魔芋（*Amorphophallus Konjak*）的地下块茎，干燥后粉碎而成。

魔芋粉是一种优良的增稠剂。与适度的碱共热可脱去乙酰基，脱乙酰基的魔芋粉具有相当强的凝胶性能。

水化的魔芋粉由于分子的团聚，具有类似乳化液和脂肪的口感，可用于制备低脂食品，包括奶油汤和以肉为基料的沙司等。

将魔芋粉预凝胶切成小块后加入肉糜中，可制得类香肠产品。

用魔芋粉与淀粉配合制造的意大利面条在蒸煮过程可降低淀粉流失现象。

1.4.1. 来源和制法

在远东一些国家，魔芋粉是一种传统的食物，已有千年以上的历史。魔芋粉由多年生草本植物魔芋的块茎制得。这种植物主要栽培于远东地区，需三年才达到成熟收割的大小。

魔芋粉以干燥块茎经湿法或干法研磨分离而得。魔芋粉由直径100～500μm的小囊组成，当与水混合时就胀润并破裂，并有高分子量的葡甘露聚糖释入水中。

在美国，直到1900年才开始利用魔芋的根和粉。按食品和药物管理局规定，魔芋粉在各种配制食品中列为一般公认为安全的。

1.4.2. 结 构

魔芋葡甘露聚糖的结构见图2，分子量约为3×10^5（即30万道尔顿）。由β-D-甘露糖基和β-D-葡萄糖基由(1→4)键合而成的线型重复单位，两者的比例为3∶2。约有糖基量5%的无规乙酰基，但即使是这样低的酯取代基，也足以抑制凝胶的形成和左右其水溶性。

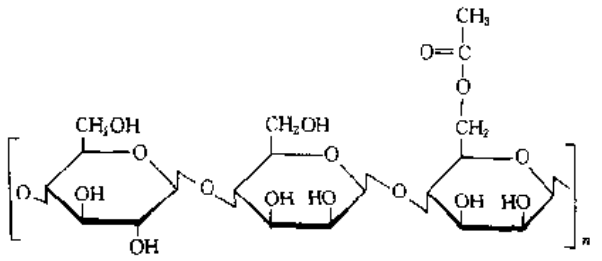


图2 魔芋粉的基本单元

在传统上，魔芋粉与适量的碱共煮，以脱去多糖上的乙酰基，并由氢键得以共聚，这样，方能形成凝胶。

1.4.3. 性 质

(1) 粘度 魔芋粉的性状与玉米淀粉有些相似，当与水混合时，魔芋粉中的小囊吸水胀润，呈类似于糊状的稠度，然后糊状颗粒开裂，魔芋葡甘露聚糖释出，使水增稠。

含有高浓度魔芋粉的料液在室温下的水化速率很慢。如略加搅拌可很容易地提高25%的水化率。提高剪切速度可提高魔芋粉中囊泡吸水胀润速率。

提高温度并配以剪切，可加速水化。高速剪切可因分子束的解集而使溶解度提高，但同时也会使表观粘度下降。魔芋凝胶呈假塑性，无触变滞后现象，用旋转粘度计和筒式粘度计检测时无屈服点。

(2) 凝胶作用 在碱性pH条件下（如用磷酸钾）加热，魔芋可形成坚韧的凝胶，即使放入沸水也不变。

(3) 与卡拉胶的协同作用 魔芋粉配合κ-型卡拉胶后，可形成有弹性的、对热可逆的凝胶。适当调节这两种胶的比例，在总的胶浓度较低时，可获得其组织结构性能与卡拉胶/槐豆胶配合时一模一样的凝胶。

(4) 与黄原胶的协同作用 魔芋粉与黄原胶结合使用时，可取得极限粘弹性的凝胶。

(5) 与淀粉的相互作用 在高温下维持某些食品体系的粘度是很难的。魔芋粉可与淀粉和其他胶质合用以大幅度地提高粘度。这种粘度的增加远远超过只用淀粉

或用淀粉与其他胶质时所能增加的粘度。

(6) 成膜性　魔芋粉可制成坚韧的膜，该膜在热水或酸/碱条件下均很稳定。如加入适当的增塑剂（如甘油），可获得柔韧的膜。在浇膜前如经过滤，则可获得透明的膜。

1.4.4. 产品质量标准

联合国 FAO/WHO 于 1993 年“食品添加剂专家联合委员会第 41 届年会”上讨论通过的暂行标准如下：

碳水化合物，%	≥	75
干燥失重，%	≤	15
总灰分，%	≤	5
砷，mg/kg	≤	3
铅，mg/kg	≤	5
重金属，mg/kg	≤	10
蛋白质 (N×5.7)，%	≤	8

1.5. 槐豆胶[7]

槐豆胶 (Locust bean gum 或 Carob bean gum) [9000-40-2]，亦称角豆胶或刺槐豆胶。是角豆树 (*Ceretonia siliqua*) 种子胚乳的精制品。角豆树生长于地中海沿岸一带。其净化精制过程与瓜尔豆胶基本相似。

槐豆胶聚合物的构架与瓜尔豆胶相似，但槐豆胶只有一半数目的半乳糖取代基。此外，半乳糖单位的分布是非常不规则的，这使未取代的甘露糖基有较长的区段，类似于海藻胶，并能与其他多糖密切结合。

由于瓜尔豆胶与槐豆胶在结构上的相似性，因此在物理性能方面也颇相似。主要的差别是在于两者的溶解性和粘度。槐豆胶必须加热至约 85℃时方能使粘度达到最高，而这时的粘度比之瓜尔豆胶更高。

槐豆胶与 κ-型卡拉胶、黄原胶和琼脂有相互增效作用。与 κ-型卡拉胶和黄原胶结合有很大的使用价值，尤其在食品中[11,12]。

槐豆胶的主要用途在食品方面，其中 80%～85%用于乳制品和冷冻甜食。槐豆胶通常与其他胶配合使用，如瓜豆胶、黄原胶和卡拉胶。

1.5.1. 来源和制法

槐豆胶是常绿豆科植物角豆树 (*Ceretonia siliqua*, *L.*) 种子的净化胚乳。这种树大部分集中生长于西班牙，在意大利、塞浦路斯和其他地中海国家也有数量可观的栽植。

角豆树的一般高度约 9m 或更高，根很深，因此即使降雨量很少的地区依然能叶茂枝盛。但对低温很敏感。如低至结冰温度以下，就会破坏果实的收获。其有效采果期在 10 年以上，树龄在 50 年以上。

视地域的不同，1～2 月份开始开花，4～5 月份开始结果，至 6～7 月份时已结成长 12～20cm 的大型绿色豆荚，荚中平均有籽 10 颗，至 9～10 月份时完全成熟，豆荚转为深棕色。有些大树可结果近 1t，全世界的荚果产量约 500kt。

加工时先将豆荚洗理并粗磨（机械破荚），再收集种子。荚壳中富含糖类和蛋白质，可用作动物饲料，也可经焙炒、磨粒而成角豆粉（不能与槐豆胶混淆），它可用作可可代用品（掺用）和食品用香料，以广泛用于各种配料中。

收集所得的种子中约含 8%～10%重量的荚壳。它使种子被上一层深棕色的壳粉，其中有呈白色的胚乳和位于中心的黄色胚芽。典型的种子由重 25%～30%的外皮、25%～30%的胚芽和 40%～45%的胚乳组成。

种子经机械滚筒脱皮，有时先经稀酸处理。脱皮后的种子经金属轧辊沿纵向分成两瓣，再经搓动碾磨将胚芽从胚乳中分出。或经烤炉脱壳，然后再经一连续滚筒磨，以同时分出外皮和胚芽。胚乳经精磨、分级等成为不同粗细的近乎白色粉末。一般分成若干等级，没有斑点之类缺陷并具有最高粘度的列为最高级。

1.5.2. 组　成

槐豆胶的化学成分与瓜尔豆胶一样是半乳甘露聚糖（见图 3）。聚合物的构架是 (1→4) 键合的 β-D-甘露糖单位。侧链由 (1→6) 键合的 α-D-半乳糖基。槐豆胶中由 D-半乳糖基取代的侧键比瓜尔豆胶少；D-甘露糖和 D-半乳糖之比平均约 3.9∶1。这样的结构比例说明每四个 D-甘露糖重复单位平均接有一个 D-半乳糖，D-半乳糖苷的取代度在一组单元中为 25，因此有一段较长的区段是未被取代的甘露糖构架。正是这种低度的支键结构造成了槐豆胶和瓜尔豆胶之间的不同性质。

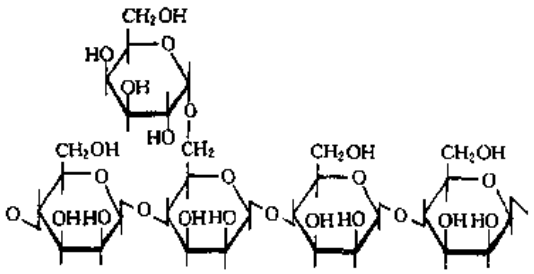


图 3　槐豆胶的重复单元

槐豆胶为中性多糖，其分子量 $(3\sim3.6)\times10^5$ 之间[13]。

高纯度槐豆胶的典型成分为：水分 10%～13%；蛋白质 5%；灰分 1%，脂肪 1%，粗纤维 1%，半乳甘露聚糖 80%～85%。

1.5.3. 性　质

(1) 溶解度和粘度　槐豆胶仅微溶于冷水，需加热

至约85℃方能水化。分散体呈白色，透明与否视浓度而定。

槐豆胶与少量瓜尔豆胶共热和/或干燥、磨细后加入单糖，可获得冷水溶解的槐豆胶。

槐豆胶的溶液呈假塑性。1%溶液的pH值一般为5.4～6.5，其粘度在pH 3～11之间相对稳定。中性盐和氯化钠对其粘度略有影响，但如遇单宁酸、季铵盐、醋酸铅和其他一些多价电解质则会发生沉淀。

槐豆胶的溶胶与其他植物胶一样，易受到细菌的作用。苯甲酸、五氯苯酚钠、尼泊金甲酯和丙酯可用作防腐剂。槐豆胶不溶于大多数有机溶剂，但可与碳水化合物、蛋白质和其他植物胶配伍。

(2) 增效作用和凝胶的形成　槐豆胶本身无法形成凝胶，但像其他的半乳甘露聚糖一样，当加入如硼砂之类交联剂时可形成凝胶。由于在槐豆胶的构架上有相对较多的未被取代的甘露糖基，因此与其他胶(如黄原胶)的相互作用比之瓜尔豆胶更为明显。槐豆胶与琼脂、卡拉胶和黄原胶之间的相互作用在商品中具有重要的价值。槐豆胶与这些聚合物在溶液中形成复合体而得以形成或加强凝胶作用。

琼脂和κ-型卡拉胶所形成的是脆性凝胶并有收缩析水倾向。如在其中加入槐豆胶就可获得满意的弹性，并阻滞胶体脱水收缩作用。

在凝胶作用之前，需先将两种胶完全水化，为此需加热至85℃。调节这两种胶的比例可获得不同凝胶强度的凝胶。由κ-型卡拉胶和槐豆胶所形成的凝胶，对加热或冷却是可逆的。λ-型和ι-型对槐豆胶无增效作用。

黄原胶与槐豆胶相互配合的作用很强，可形成粘弹性的凝胶，该凝胶加热后则溶解。黄原胶、瓜尔豆胶和槐豆胶的复配物在食品加工中有广泛用途。

1.5.4. 用　途

槐豆胶用作冰淇淋的稳定剂并用于生产奶酪和挤压肉制品[14]，它改善面团中水的保持性，可改善焙烤食品的质地，它还用作烹调和调味汁的乳化剂和稳定剂。

1.5.5. 产品质量标准

美国FCC (1993) 的标准如下：

酸不溶物，%	≤	4.0
砷 (以As计)，mg/kg	≤	3
总灰分，%	≤	1.2
半乳甘露聚糖，%	≤	75.0
重金属 (以Pb计)，%	≤	0.002
铅，mg/kg	≤	10
干燥失重，%	≤	14.0
蛋白质 (N×6.25)，%	≤	7
淀粉		阴性

联合国FAO/WHO所属JECFA在1992年第39届年会上通过的修改标准，除上述各项外（指标值完全相同），尚有“乙醇和异丙醇残留量（单独或合并），应不超过1%”。

1.6. 果　胶[7]

商品果胶由适当的植物原料，主要是柑橘类水果和苹果，经萃取而得的一种提纯的碳水化合物。

1.6.1. 原　料

柑橘类水果和苹果是果胶制造商的主要原料。柑橘类果胶从柠檬和白柠檬以及少数是以橙子和葡萄柚的皮和渣浆中萃取而得。柑橘类的皮和渣浆是榨汁和提油后的副产品，所含果胶的比例和质量均较高。

苹果榨汁后所得的苹果渣，是商品苹果果胶的原料。与柑橘果胶相比，其色泽较暗（略带褐色），但其功能的性质并无显著差别。向日葵植物的废弃物是高质量低酯果胶的潜在资源。

1.6.2. 制造方法

果胶的制造包括以下各过程[15]：

(1) 果胶先用热的酸化水提取。从各种原料中所得果胶的质和量，取决于原料的仔细选择和提取条件的控制。

(2) 提取液用离心分离和多级过滤净化，以保证果胶凝胶的透明度或澄清度。

(3) 澄清液或经浓缩至果胶含量2%～4%后用醇使之醇析，也可直接对稀的果胶液(0.3%～0.5%)用铝盐进行沉淀。如用铝盐沉淀，则分出果胶酸铝沉淀，然后用酸化的醇洗涤，使果胶酸铝恢复至果胶酸的形式，再用弱碱化的醇中和。按这一方法所得的果胶为高酯或称高甲氧基果胶。

(4) 低酯果胶或称低甲氧基果胶，由高酯果胶在酸性或碱性条件下受控于脱酯而得。如用氨来脱酯，则有一些酰氨基引入果胶分子，所得到的为酰胺化果胶。

(5) 果胶对热有些敏感，即使是固体状态。因此在干燥和溶解操作中应尽量避免过热。

商品果胶一般均用糖进行标准化，某些型号还可含有适当的食用级缓冲盐类，以供pH值的控制及所需的凝结性能。

1.6.3. 结　构

果胶[9000-69-5]本质上是一种线型的多糖聚合物，含有数百至约1000个脱水半乳糖醛酸残基，其相应的平均分子量为 (5～15)×10^4，其pK_a值为3.5。

虽然D-半乳糖醛酸是果胶分子的主要组成，但也有一些中性糖共存于果胶中。D-半乳糖醛酸单位由α-1,4-

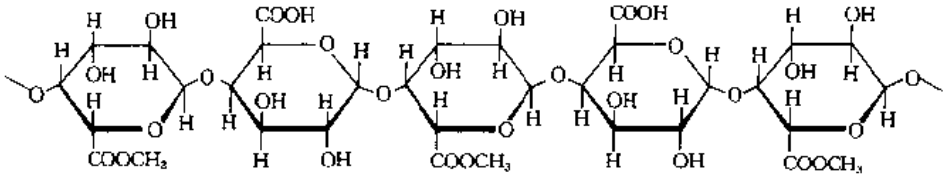


图 4　酯化度为 50%的高酯果胶的重复单元

糖苷键共同键合在一起。

聚葡萄糖醛酸可由甲基酯化，部分游离的酸根则可部分或全部由钠、钾或铵离子所中和。酯化的半乳糖醛酸与总半乳糖醛酸之比（即酯化度，DE），对果胶的性质有很大影响，尤其是对溶解度和凝胶特性的影响。由天然原料提取所得的果胶的酯化度，最高约可达 75%。在制造过程中进行控制下的脱酯作用，则可得到酯化度为 20%～70%的果胶。

商品果胶按酯化度 50%为界而分为高酯（HM）和低酯（LM）果胶，这两类果胶的凝胶机理是不同的。

果胶结构见图 4。

高酯果胶至少需含可溶性糖类的固形物 55%和 pH 接近于 3.0，方能形成凝胶。凝胶的速度和凝结温度与酯化度直接有关，而无需钙的参与。

对于低酯果胶，糖类固形物不是胶凝作用的一个因素，但可有高达 80%的糖存在。钙是实现凝胶所必须的，其量取决于酯化度。例如每克 30%酯化度的低酯果胶需钙 25mg。在白利糖度为 30 的溶液中，对 50%酯化度的低酯果胶，每克低酯果胶需钙 70～75mg 方能形成凝胶。pH 会影响组织结构，但其允许幅度为 1.0～5.0，较低的 pH 可获得较坚硬的凝胶。

制备果胶凝胶时如条件不当则果胶会降解。果胶在 pH 4 时最稳定。当 pH 接近中性时（pH 5～6），高酯果胶仅在室温下是稳定的；在较高温度下，由于 β-脱去作用，其凝胶性能会急速丧失。在低 pH 值下提高温度，会同时发生脱酯反应和聚合物的降解，其中脱酯作用表现得尤为迅速。

1.6.4.　性　质

（1）溶解度　果胶必须完全溶解方能充分利用，以避免形成不均匀的凝胶。要达到完全溶解，须要有一有效的混合器，并需缓慢加入果胶粉，以使之充分分散而不致结团。如一旦形成团块，再要使之溶解将是十分困难的。

与任何其他的胶凝剂一样，果胶也不能充分溶解于具备胶凝条件的介质中。高酯果胶最好先溶于含固形物低于 20%的水中。溶解粉状果胶最简单的方法是用一台有较高剪切作用的高速混合器。这种方法可很容易地制成 4%～8%的果胶液。用一些较好的混合器和 60～80℃的水温，可配制成 10%以上的果胶液。

果胶不溶于高浓度的糖液，但可分散于浓糖液中而不致有团块形成。根据搅拌器的效率和加工方法的不同，可配成分散有 2%～12%的果胶液。要使果胶完全溶解，需用水稀释至固形物 20%或以下，并煮沸 1min。

（2）粘度　果胶溶液的粘度比之其他植物胶要低，因此果胶很少用作增稠剂。

水或其他配料中所存在的钙或其他多价离子可提高果胶液特别是低酯果胶液的粘度。如所含的钙量超过某个限度就会发生凝胶作用。pH 也会影响果胶液的粘度。在无钙溶液中，当 pH 从低提高到果胶的 pK_a 值以上时，粘度会下降。

（3）溶液中的稳定性　果胶很容易趋向降解。在 pH 接近4.0 时稳定性最好。溶液中有糖存在时有一定的保护作用。随着温度的提高，降解作用也会加强。

在低 pH 下提高温度，可由糖苷键的水解而降解。在低 pH 下也会发生脱酯作用，从而使高酯果胶的凝结速度转慢，或逐步出现低酯果胶的特性。

在接近中性的 pH 5～6 时，高酯果胶仅在室温下是稳定的。随着温度（或 pH）的提高，由于 β-切断反应使键断裂，并迅速丧失粘度和凝胶性能。

（4）与其他带电亲水胶的反应　在 pH 中性时，果胶带阴电荷；其 pK_a 值平均为 3.5。因此果胶可与带阳电荷的大分子起反应，即可与 pH 值低于其等电点的蛋白质起反应。果胶在低 pH 值下可与明胶产生沉淀，但这一反应可通过加热来避免。

将果胶加入中性的牛乳（pH 6.6）中，会因乳蛋白质与果胶起反应而产生沉淀。如随后使其 pH 值下降，则沉淀重新溶解，并成为稳定的酸化乳，如再经过加热处理，就会延长产品的货架期。

（5）凝胶作用　果胶的凝胶体可视为聚合物处于全部溶解和沉淀之间的一种状态。如果是高酯果胶，聚合物键段由于氢键的作用而高度联结，糖则起夺取水的作用。如果是低酯果胶，则通过钙离子的交联而导致联合，就像海藻胶的凝胶机理那样。

要形成凝胶，首先必须使聚合物充分溶解，但由于某些理化作用而使果胶的溶解度会有所下降，影响果胶溶解度和凝胶作用的主要因素综述于表 9。

（6）钙离子　钙离子的存在与否，在高酯果胶的凝胶机理中不起什么作用。因此水的硬度不会对之有什么影响。但对低酯果胶的胶凝作用，钙离子却是必需的，酯化度较高的低酯果胶（如 DE 40%～50%）其需要量高于

酯化度较低的（如 DE 30%～35%）。

表 9 影响凝胶体形成和组织结构的因素

影响因素	高酯果胶	低酯果胶
钙离子的影响	钙不起作用	需要钙离子；每克果胶需 25～75mg
溶解的糖的影响	溶解的固形物需大于 55%	与糖无关；0～80%均可
pH 的影响	必须在 pH 3.5 或以下方能形成凝胶	pH1.0～5.0 均可，但对组织结构有影响
凝胶作用的可逆性	一旦凝结后与温度无关	加热可使凝胶解凝
温度的影响	凝胶速度减慢	一旦开始凝结，凝结速度很快
酯化度	凝胶速度随着高酯果胶酯化度的提高而加快（见表 10）	随着酯化度的提高而钙的作用下降
酰氨基的影响	高酯果胶中不存在	酰胺化会增强钙的活动性，降低凝胶温度。凝胶为热可逆，剪切不可逆

（7）糖和其他溶质 糖和类似的溶质，会增强溶液中果胶分子的脱水作用。而较高的固形物会导致对果胶起溶剂作用的水变少，因而为结晶或凝胶起了促进作用。

当可溶性固形物超过 85%时，由于脱水的效果相当强，因而很难控制胶凝度。高酯果胶在可凝性固形物降至约 55%时就可以形成凝胶。当可溶性固形物大于 55%时，对某种特定的酯化度的高酯果胶，则需要一最适宜的 pH 值以使之起胶凝作用。

低酯果胶不受糖的影响，不论可溶性固形物多少均能形成凝胶。

（8）pH 果胶是一种酸，其 pK_a 值平均为 3.5。提高 pH 值则提高解离酸基与非解离酸基之比，可使果胶分子更具亲水性。因此降低介质中的 pH 值可加强凝胶的形成和导致更多的非解离羧酸基团。这对高酯果胶尤为明显，即它一般需低于 pH 3.5 方能胶凝。

（9）温度 当含有果胶的热溶液冷却时，分子热运动下降，而它们趋向于联结成网状结构的凝胶作用则上升。任何含有果胶的物料，在潜在的凝胶条件下有一个接近于发生凝胶的温度上限。低于这一临界温度，低酯果胶几乎会立即发生胶凝作用，但高酯果胶的胶凝作用却尚存一个时间因素。与低酯果胶相反高酯果胶的凝胶不具备对温度的可逆性。

（10）酯化度 果胶质点的亲水基和疏水基的分布决定其溶解性（或趋向于胶凝性）。例如，高酯果胶的酯化度会影响其胶凝性。酯基的亲水性低于酸基。酯化度较高的高酯果胶，理所当然的比酯化度较低的高酯果胶在较高的温度下即能胶凝。这种差别导致了有速凝、中速凝和缓凝型果胶之分，它们的差别见表 10。

表 10 高酯果胶不同胶凝速度的性状

HM 果胶类型	酯化度 %	胶凝时间（冷至该温度后保持该温度），min			
		95℃	85℃	75℃	65℃
速凝型	73.5	60	10	预凝	预凝
中速凝型	69.5	不凝	不凝	5	预凝
缓凝型	64.5	不凝	不凝	不凝	30

（11）酰胺化作用 由酸脱甲基所得的低酯果胶，比之酰胺化低酯果胶需要更多的钙离子以获得最大的凝胶强度。在许多食品中，往往在其他配料中已有钙存在，故可不必另外加钙。酰胺化果胶的凝胶温度，随着酰胺化度的提高而提高。凝胶加热后可逆，但一旦因剪切而破裂，凝胶体就无法重新凝结。

1.6.5. 用 途

果胶可迅速溶于水中得到稳定的粘稠溶液，其在工业上特别是在食品工业中的用途是在适当的条件下，当其与糖和酸或钙离子作用形成凝胶的能力[16]。

1.6.6. 产品质量标准

果胶主要的国内外标准见表 11。

表 11 果胶的产品质量标准

指标名称		GBn 246—85	FAO/WHO 1992	FCC,1993
胶凝度，%				
高酯果胶		130±5		150±5
低酯果胶				100±5
干燥失重，%	≤	12	12	12
总灰分，%	≤	7		
pH 值		2.8±0.2		
砷（以 As 计）	≤	0.0002%	3mg/kg	3mg/kg
重金属（以 Pb 计）	≤	0.0015%		20mg/kg
酸不溶性灰分，%	≤		1	1
低酯果胶的酰胺化度（总羧基含量），%	≤		25	25
铅，mg/kg	≤		10	5
总半乳糖醛酸%	≥		65	65.0
二氧化硫	≤		50mg/kg	0.005%
甲醇、乙醇和异丙醇（单项或总量），%	≤		1	1
含氮量，%	≤		2.5	
铜，mg/kg	≤		50	
锌，mg/kg	≤		25	
硫酸甲酯钠，%	≤			0.1

2. 海藻类多糖胶质[6]

2.1. 琼 脂[6]

2.1.1. 来源和制法

琼脂是一种存在于红藻族(*Rhodophyceae*)中某些红紫色海藻细胞壁中的碳水化合物。某些石花菜属(*Gelidium*)是商业上的重要品种，生长于中国、日本、朝鲜、韩国、墨西哥、葡萄牙、西班牙、智利和摩洛哥的近海水域。石花菜(*Gelidium*)和江蓠属(*Gracilaria*)在南非沿海均有生成。

海藻于退潮时收割，一般仅收割上半部10cm左右，以免资源枯竭。

各种海藻中的琼脂含量可以相差很多，以干基计为15%～30%。收割后的海藻一般在日光下由空气干燥。由六七种海藻混合制得的琼脂可以有特殊的凝胶特性。

海藻应小批量清洗，以除去沙子和附生植物。在典型的小型加工厂中，用约200kg海藻与2200L沸水混合，用硫酸调节pH至5～6，在约80℃下连续抽提约8～9h。加入相当于海藻量0.2%(重量)的次氯酸钙或亚硫酸氢钠进行漂白，然后再继续提抽6～7h。

不溶性物质经细孔布沥滤，残渣可进行第二次提取。滤液约含琼脂1%，趁热静置澄清，然后倒入浅盘使成为凝胶，切成条后用人工冷冻方法或自然冷空气进行缓慢冻结。经5～6次反复冷冻、解冻循环后，不溶性的琼脂进行空气干燥。各制造商可采用各种当地的改良方法，但基本过程总是萃取→冻结→解冻→干燥这种方法。

近代的方法是用逆向多级萃取、离心分离、板框压滤、人工冷冻、化学漂白、机械化干燥并粉碎(滚筒或喷雾干燥)。

在提取方法上也有改进的报告，如海藻先经腐蚀性的预处理，酶解降，以及用稀盐酸代替硫酸等。

2.1.2. 结 构

琼脂[9002-18-0]由两种化合物组成[17]。

(1) 琼脂糖 为形成凝胶作用的组分，是一种线形多糖，其重复单元为双糖，见图5。

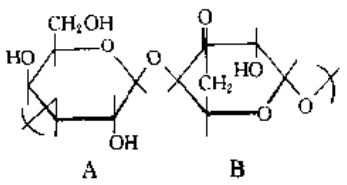


图5 琼脂糖的重复单元

A单元(1→3)-β-D-吡喃半乳糖基

B单元(1→4)-3,6-脱水-α-D-吡喃半乳糖基

因此，琼脂糖的分子恰是卡拉胶基本重复单元的镜象，但没有卡拉胶的硫酸盐基团。

(2) 琼脂胶 没有胶凝的功能，其结构与琼脂糖相似，但含有硫酸基。其中一部分可经碱处理除去并转变成琼脂糖。

在琼脂制造过程中反复的冻结、融化，可使大部分可溶性琼脂胶除去。

琼脂的结构可因资源的不同而异。A单元中的20%以上可含有甲氧基和少量的丙酮酸和硫酸盐基团。

2.1.3. 性 质[18]

(1) 溶解性 由正常冻结-融化方法所制得的以琼脂糖为主的高纯度琼脂，不溶于冷水。如由醇析并不经干燥的琼脂，则可溶于25℃水中，并不需要加热、冷却就能形成凝胶。干燥成粉末状的琼脂除热水外是不溶解的。

先将琼脂分散于冷水中，在搅拌下加热至100℃，可配成浓度达5%的溶液。

(2) 粘度 海藻的原料和加工条件，会影响琼脂液的粘度，但这并不很重要，因为只有凝胶性能才是它的关键功能。

(3) 凝胶温度 琼脂的凝胶温度通常为32～39℃，视海藻原料而异。其熔融温度为60～97℃，取决于其浓度和分子量。

琼脂在溶液中是双螺旋构象。其凝胶作用取决于该双螺旋聚合物是否能复合团聚；其稳定性取决于分子内部的氢键联接，它只有在低于60℃时才能形成。琼脂糖在60℃以上时呈无规盘旋，但有很强的形成左旋双螺旋的倾向，以成为条状结构。凝胶基质则表现出成对的双螺旋组成。

琼脂是一种高效的胶凝剂，其形成凝胶的最低浓度约为0.04%。

(4) 稳定性 在凝胶状态下，琼脂完全能阻止化学降解作用。其热稳定性足以使微生物培养基经受高压杀菌釜的条件，而不致降低其凝胶强度。在对抗酶解方面，琼脂是一最适于制培养基和植物组织培养用的优良凝结剂。琼脂水解的可能性为零。

(5) 互容性 琼脂在加入10份容积的乙醇或异丙醇后可发生沉淀。Na_2SO_4、$MgSO_4$或$(NH_4)_2SO_4$等电解质在接近饱和时可使之沉淀。

在中性附近，琼脂可与大部分其他胶质和蛋白质互容。海藻酸钠和淀粉可使琼脂的凝胶强度下降，而糊精和蔗糖却可使之增强。槐豆胶和羧甲基纤维素对其凝胶强度无明显影响。

2.1.4. 用　途

(1) 用作微生物培养基　琼脂是培养微生物用普通平板的优良凝胶体。

(2) 用于植物组织培养　琼脂已开始作为凝胶培养基应用于世界各地生长的草本和木本植物。

(3) 用于食品　在亚洲，琼脂在食品中的应用非常普遍。

(4) 用于分离技术　纯的琼脂糖可用于电泳、凝胶过滤和筛析色谱等。

2.1.5. 产品质量标准

表12为琼脂的产品质量标准，其中A为美国药典(USP)和食品化学的法典(FCC)的质量指标。B为美国微生物学会(ASM)所制定的质量要求。

表12　琼脂的产品质量标准

A. USP/FCC 指标名称		指　标　值
1.5%胶液的凝胶温度，C		32～39
1.5%胶液的熔化温度，C	≥	85
水分，%		20
灰分，%	≤	6.5
酸不溶性灰分，%	≤	0.5
外来有机物，%	≤	1.0
外来不溶物，%	≤	1.0
外来淀粉，%		0
明胶，%	≥	0
吸水能力		5倍重量
砷，mg/kg	≤	3
铅，mg/kg	≤	10
其他重金属，mg/kg	≤	40
B. ASM 质量要求		**指　标　值**
总固体，%	≥	78
1.5%胶液的凝结温度，C		33～39
1.5%胶液的熔化温度，C	≥	70
1.5%胶液的溶解速度，min	≤	15
1.5%胶液的混浊度，mg/kg	≤	10
临界凝胶浓度，%	≤	0.25
蛋白质态氮，%	≤	0.32
还原性物质（以半乳糖计），%	≤	10
氯化物（以NaCl计），%	≤	1.5
能活的孢子，个/g	≤	3
碎屑数，个/g	≤	30

2.2. 海藻胶及其衍生物[7,19]

2.2.1. 原　料

海藻胶或海藻酸盐是棕色海藻的主要多糖结构成分。许多褐藻纲属的棕色海藻（海草、巨藻等）都是生产海藻胶的原料。

用于生产海藻胶的主要海藻有：巨藻（*Macrocyptis pyrifers*）、多节褐藻（*Ascophyllum nodosum*）、掌状海带（*Laminaria digitata*）、北极海带（*Laminaria hyperborea*）、海带（*Laminaria japonica*）和黑色褐藻（*Lessonia nigrescens*）。

2.2.2. 制　造

海藻胶的提取过程包括以下步骤。

(1) 将湿的或干的海藻剁碎或磨碎。

(2) 用水洗涤以除去盐类。

(3) 洗过的海藻与碳酸钠一起加热，这可使不溶性海藻酸盐转变成水溶性的海藻酸钠和不溶解的碳酸盐(如$CaCO_3$)。

(4) 经过滤或离心进行净化，以除去不溶解的海藻组织(蛋白质和纤维素)和不溶性的盐类，主要是碳酸钙。

(5) 海藻酸钠溶液用无机酸或氯化钙处理。

(6) 海藻酸钙用盐酸洗涤便成海藻酸。

(7) 用适当的碳酸碱或氨中和海藻酸，以取得可溶性的钠、钾或铵盐。

(8) 如果用环氧丙烷处理海藻酸，则得到藻酸丙二醇酯。

海藻胶有三种不同的方法可使之形成凝胶。

(1) 弥散凝结　弥散凝结是最简单的技术，即当钙离子弥散到已水化的海藻胶中时，就会形成凝胶。由于弥散过程很慢，因此它只能用于甜椒条之类的薄条，或在食品圈表面涂上一层薄的凝胶。如提高凝结浴中的钙离子浓度，则可增加弥散的速度。但这也有限度，因为最常用的钙离子扩散源是氯化钙，而当其浓度太高时会影响食品的风味。另一种常用的助凝剂是乳酸钙，其缺点是在水中的溶解度极低，约5%（重量）。

(2) 内部凝结　内部凝结一般在室温下进行，配料中的钙处于受控条件下进行释放。这虽然最终都会化合，但反应所需的量仍需知道。这常用于重组水果、肉类和许多冷的预制甜点。硫酸钙（一般含两个水分子）和磷酸氢钙是最常用的钙源。海藻胶分子所需钙的比例，主要取决于pH、分子量、质点大小和钙盐本身的溶解度。质点愈小和pH值愈低，钙的释放会愈快。

不论什么情况，当配料混合时钙的释放很快，故需将钙螯合，以使海藻胶与钙在开始反应之前能使海藻胶得以溶解。

典型的食品用螯合剂有六偏磷酸钠、焦磷酸四钠和柠檬酸钠。虽然磷酸氢二钠与钙在 pH 低于 5 时螯合力不大，但它常用来从自来水中除去钙离子(成不溶性磷酸二钙)，以制备海藻胶的凝胶。除去钙离子后可更有效地使海藻胶水化，然后凝胶。

对于海藻胶和钙盐的加入量确定之后，提高螯合剂的用量可降低凝胶的凝结速度。并使最终所得的凝胶凝结得较弱，因为钙离子在海藻胶和螯合剂之间的最终分布，是更倾向于后者。因此，只有在混合时需预防过早发生凝胶作用和凝胶结构不可逆破裂时，才需要用螯合剂来控制凝胶反应。显然，如采用高效的速混设备，则仅需少量的螯合剂，只有少量的钙盐在混合时得以溶解。在这种情况下，快速凝结可获得坚实的凝胶。

(3) 冷却凝结　制备海藻胶凝胶的第三种方法，是将制备凝胶的配料，包括海藻胶、钙盐、酸和螯合剂先溶于热水中，然后使溶液冷却而得以凝结。虽然凝结反应中所需的钙离子已经与海藻胶一起在溶液中，但在高温度下无法凝结，因为海藻胶的链有太多的热能时呈直线状。只有当该溶液冷却后，由钙所导致的链的内部缔合才能实现。与明胶的凝胶不一样，海藻胶的凝胶加热后是不可逆的，故在某些地区它可以用于甜食，在那里较高的环境温度足以使明胶制的凝胶熔化。在这种系统中，钙盐和螯合剂的作用与上述内部凝结中的情况相同。

这类凝胶的脱水收缩作用或失水情况是很小的。这是由于形成凝胶时所需的钙所导致的稳定性，使所有的海藻胶分子在形成凝胶的同时，形成热力学稳定的网络。

2.2.3. 海藻胶的结构[20]

海藻胶 [9005-40-7] 由两种单体组成。

β (1→4) -D-甘露糖醛酸单体，

α (1→4) -L-古洛糖醛酸单体。

这两种单体交替地相互结合成为三种不同的结构链段，其结构为：

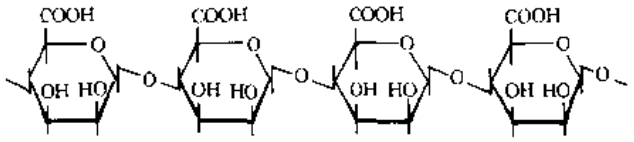
(1) 由甘露糖醛酸组成 (—M—M—M—M—)。

(2) 由古洛糖醛酸组成 (—G—G—G—G—)。

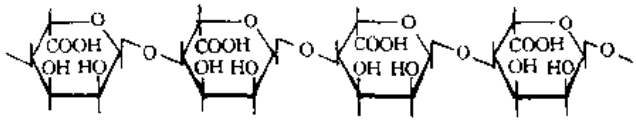
(3) 由两种单体交替组成 (—M—G—M—G—) (见图 6)。

海藻胶的聚合物分子即由上述三种链段组成。单体和链段的比例各不相同，并取决于海藻胶的原料。每一种海藻均含有其不同的海藻胶结构，见表 13。

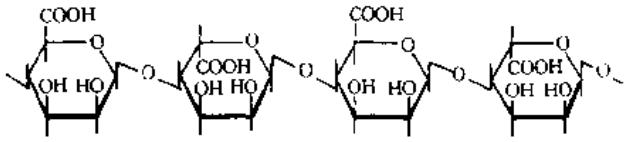
海藻胶的特殊结构对其性质有很大影响，尤其是对有钙离子存在时的胶凝作用。聚古洛糖醛酸链段与钙离子的结合非常强，并形成完全聚合的网状结构。聚甘露糖醛酸链段虽然也与钙结合，但没有这样强。钙离子优先与古洛糖醛酸结合，也与两种不同链段之间的古洛糖醛酸残基良好地结合。这种不同分子上许多链段之间的复合结合，一起组成了完整的网状结构并形成凝胶。



a. 由甘露糖醛酸组成的链段



b. 由古洛糖醛酸组成的链段



c. 由甘露糖醛酸和古洛糖醛酸交替组成的链段

图 6　海藻酸的基本单元

表 13　不同海藻原料具有不同的组成结构

海藻品种	甘露糖醛酸 %	古洛糖醛酸 %	M/G 比例	聚甘露糖醛酸链段 %	聚古洛糖醛酸链段 %	交替共聚物链段 %
巨藻	61	39	1.56	40.6	17.1	41.7
多节褐藻	65	35	1.85	38.4	20.7	41.0
北极海带 (叶柄部)	31	69	0.45	12.7	60.5	26.8

2.2.4. 海藻胶的性质及其影响因素

(1) 粘度　主要取决于制造条件。高分子量的海藻胶 (分子量 $15\times10^4\sim20\times10^4$) 主要用于大多数凝胶食品，也用于某些纸张的涂布和纺织品。低分子量的海藻胶，其分子量为 $5\times10^4\sim10\times10^4$，主要用于需要牛顿流体或高固形物的工业用途。海藻胶液的温度每升高 5.6℃，其粘度平均下降约 12%。

(2) 残存钙　来自于酸洗后的海藻酸钙，它影响着粘度、流变性和可溶解度。残存钙量低的海藻胶在凝胶应用中是非常受欢迎的，含有一定量残存钙的海藻胶具有中等粘度，加入螯合剂，如六偏磷酸盐，则可消除钙的影响，还可防止海藻胶与多价离子结合。

(3) 与钙离子形成凝胶　这是海藻胶最有用的性质，特别应用于食品工业中。影响凝胶特性的因素有：

a. 凝胶速度　可控制凝胶的形成从数秒到数小时，主要取决于钙盐的溶解速度。

b. 凝胶的组织结构 可控制为软的，触变的凝胶或很坚实的凝胶。由M结构高的海藻胶所制成的凝胶，其刚度比之由G结构高的凝胶为低，其中更重要的因素是钙离子的浓度。

c. pH范围 形成凝胶的pH幅度相当宽，从pH 3至pH 8。酸性凝胶的结构较软，并有良好的口感。海藻胶适用的pH幅度为5～9，pH低于5时开始凝胶，超过9时稳定性很差。

(4) 羟基的反应性 海藻胶聚合体在C-6位没有羟基，而每一单体单位上羧基的电子和诱导反应不会使C-2和C-3位上的羟基起反应。因此，海藻酸钠与活性染料一起使用是理想的棉布纺织品印刷料。

海藻胶可使印浆料增稠并控制染料的色移，而不致于与染料发生任何反应。

2.2.5. 用 途

由于海藻胶具有的增稠、稳定、乳化、悬浮、成膜和生成凝胶的性能而在工业上具有广泛的用途[21,22]。

2.2.6. 产品质量标准

各种海藻胶的产品质量标准，各国均大致相似，表14为各国海藻酸钠的质量标准。

表14 海藻酸钠的质量标准

指标名称	中国 (GB 1976—80)	联合国 (JECFA, 1995)	美国 (FCC, 1983)
pH值	6.0～8.0		
水不溶物(以干基计)，% ≤	3.0	1.0	
透明度	合乎规定		
粘度，Pa·s ≥	0.15		
干燥失重，% ≤	15	15	15
硫酸盐灰分，%	30～37		
总灰分(以干基计)，%		18～27	18～27
重金属，mg/kg ≤	40	20	
铅，mg/kg ≤	4	5	10
砷，mg/kg ≤	2	3	3
产生的CO_2量，%		18.0～21.0	18～21
相当于海藻酸钠的含量[以$(C_6H_7NaO_6)_n$计]，%		90.8～106.0	90.8～106
菌落总数，个/g ≤		5000	
酵母和霉菌，个/g ≤		500	
大肠杆菌		阴性	
沙门氏菌		阴性	

2.2.7. 藻酸丙二醇酯

羟丙基海藻酸酯的酯化度取决于反应的条件，包括温度、环氧丙烷的量以及海藻酸的中和度。不完全的中和会减少聚合物上活性羧酸基的数量。一般的酯化度有40%～60%和85%～90%两种。随着酯化度的提高，藻酸丙二醇酯与钙离子、酸和蛋白质的相互作用会明显下降。因为酯基与负电荷不发生作用，故在酸性介质中的相容性大大提高，适于制造沙拉调料、果汁饮料、啤酒等。

2.3. 卡拉胶[6]

在某些红藻类(*Rhodophyceae*)海藻中，卡拉胶是它们主要的碳水化合物聚合体，品种主要有角叉菜(*Chondrus crispus*)、麒麟菜(*Eucheuma cottonii*)和角石花菜(*E. spinosum*)。其中角叉菜是最著名的，并一直是生产卡拉胶的最重要红藻。它主要产于美国、加拿大、法国等沿海，中国也有类似的品种生长。角叉菜呈深红色，附生于水深约3m的岩石上。

这类藻类往往用钉耙收割，钉耙可用手操作，也可由小船牵曳。先将湿的藻体干燥至水分20%以下，然后送往提取工厂，这样有利于保持海藻的质量和便于运输。

2.3.1. 生产方法

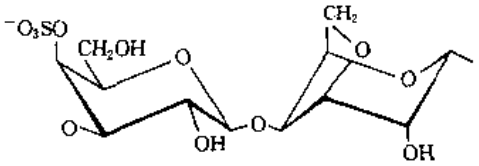
卡拉胶由热水提取而得。无论用过滤或离心分离均可获得卡拉胶的相对纯溶液。提取液可用滚筒法干燥，也可用异丙醇使之沉淀，后者可获得较纯的、其凝胶透明的产品。由滚筒干燥制得的卡拉胶常因残存非胶质成分(加工助剂和盐类)，故作为水溶胶的用途不广。由未过滤过的粗制水抽提液直接干燥而成的半精制卡拉胶，目前在美国也允许用于食品。这种产品称为"菲律宾天然胶"，其制造费用约为精制品的一半。

2.3.2. 结 构

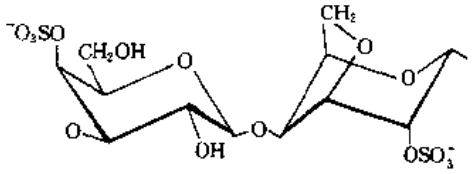
卡拉胶是一种线型的半乳聚糖结构，其中的D-半乳糖基由α-1,3-和β-1,4-键交替组成。由α-1,3-键合的半乳糖基主要有3,6-无水-半乳糖，并部分或全部半乳糖单位上接有硫酸酯基团。典型的聚合度为1000，相应的分子量约为170000。

卡拉胶有三种主要的结构形式(见图7)。

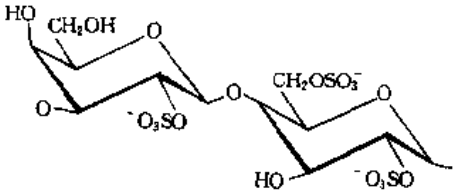
(1) κ-型(Kappa型)卡拉胶由α(1→3)-D-半乳糖-4-硫酸盐和β(1→4)-3,6-无水-D-半乳糖的部分硫酸酯基所组成。在κ-型卡拉胶的海藻提取物中，有一部分D-半乳糖上由6-硫酸酯基取代，而部分3,6-无水-D半乳糖上接有2-硫酸酯基团。6-硫酸酯基团能显著降低凝胶能力，但在生产过程中如用碱进行处理，有可能转移掉6-硫酸酯基团。结果形成3,6-无水-D-半乳糖，这使它的分子成为高度规律的结构形式，并提高了胶凝能力。



κ-型卡拉胶的重复单元



ι-型卡拉胶的重复单元



λ-型卡拉胶的重复单元

图 7　卡拉胶的结构

(2) ι-型 (Iota 型) 卡拉胶在所有 D-半乳糖基上的 4-位上衍生有硫酸酯基团，和在 3,6-无水-D-半乳糖基上衍生有 2-硫酸酯基团。

(3) λ-型 (Lambda 型) 卡拉胶与其他两种不同的是，在 β (1→4) -D-半乳糖基上有两个硫酸酯，而在 α-键合的半乳糖基 4-硫酸盐上有不等量的 2-硫酸盐。

而 κ-型和 ι-型卡拉胶结构为由两分子的链段组成双螺旋结构，再由聚合体分子与某些阳离子（主要是钾和钙）一起组成三维的网状结构或凝胶。

ι-型卡拉胶的结构则不是这样有序排列，而且即使有钾或钙盐存在，也无法起凝胶作用。

2.3.3.　性　质

(1) 一般的溶解性质　卡拉胶是一种阳离子型亲水胶，在结构上有很大的差异，这左右着溶液的性质和凝胶体的质点大小、成型性、稳定性和组织结构。

三种主要卡拉胶的溶解特性归纳于表 15。

有某些因素会影响卡拉胶在水中的溶解度，主要包括：卡拉胶的类型；所存在的干扰离子的种类；其他溶质；温度；及 pH。

(2) 结构与溶解性的关系　结构方面的因素，应视亲水性的综合平衡而定，这一方面取决与一条链上亲水的硫酸盐和羟基的情况，也取决与另一条链上疏水性的 3,6-无水-D-半乳糖基。

表 15　卡拉胶的溶解性

介质	κ-型	ι-型	λ-型
热水	60℃以上溶解	60℃以上溶解	溶解
冷水	钠盐溶解，钾盐和钙盐不溶解	钠盐溶解，钙盐呈触变分散	溶解
热牛乳	溶解	溶解	溶解
冷牛乳	钠、钾、钙盐不溶，但显著胀润	不溶	溶解
浓糖液	热的溶解	难溶	热的溶解
浓盐液	不溶	热的溶解	热的溶解

a.　κ-型卡拉胶。它的重复单元的一半是 3,6-无水-D-半乳糖，而相对的硫酸盐基团极少，因此亲水性极弱，溶解性极差。

b.　ι-型卡拉胶。由于在 2-位上的硫酸盐基团，因此其亲水性极强。这是因为它的尺寸较大，在某种程度下使一条与其相邻的聚合体链被拉直且抵销了由 3,6-无水-D-半乳糖基所导致的较低的亲水性。

c.　λ-型卡拉胶。由于它没有 3,6-无水-D-半乳糖而有较多的硫酸盐基团，因此在大多数情况下均易于溶解。

(3) 其他溶质与溶解性的关系　相对离子对卡拉胶的溶解性有很大影响。钠盐十分容易溶解，而钾盐和钙盐比较难溶解。例如，κ-型和 ι-型卡拉胶的钾盐不溶于冷水，而 λ-型的所有盐类都是可溶的。

共存的其他溶质对卡拉胶溶解率或是溶解度都会有影响，因其竞争溶解作用会改变多糖的水化。卡拉胶对其他溶质的敏感性与其溶解性是相似的，其中 κ-型卡拉胶相对的更敏感。无机盐，尤其是钾盐，对其水化的影响更大，如 1.5%～2%的氯化钾在正常条件下足以阻碍 κ-型卡拉胶的溶解，而氯化钠则需 4%以上才导致卡拉胶的不溶解。

蔗糖对 κ-型卡拉胶的水化影响很小，即使其浓度达 50%，甚至在高于 50%以上的浓度时，仍对卡拉胶的水化无影响。

ι-型卡拉胶即使其溶液中盐类的浓度相对很高，但加热后仍能溶解，并在盐类量较多的某些配料系统中能形成凝胶，而这用 κ-型卡拉胶是办不到的。

(4) 稳定性　酸和氧化剂可使溶液中的卡拉胶水解，并由于糖苷键的裂解而丧失物理性质，它可以破坏聚合物的完整性。酸水解取决于 pH、温度和时间。为缩小降解，可采用高温短时的加工方法。

卡拉胶溶液在 pH 9 时的稳定性最好，不宜在 pH 3.5以下的条件下加热。在 pH 6 或以上时，卡拉胶溶液可经受得住一般罐头食品的杀菌条件。

卡拉胶只有在溶解之后才会发生酸水解，并随着加工温度的提高和/或加工时间的延长而加速。但凝胶状的

卡拉胶就不会发生速度很快的水解。温度对凝胶强度的影响，在pH 3.6以下时会降低。

(5) 与其他聚合物的相互作用 在所有食品中可能出现的pH范围内，卡拉胶均带有很强的负电荷。

卡拉胶可与其他带电荷的大分子起作用，如蛋白质分子，并引起多方面的影响，如粘度提高、形成凝胶，以及稳定性和可沉淀性。卡拉胶与蛋白质相互作用的后果，在很大程度上取决于该系统的pH值和蛋白质的等电点。例如，当卡拉胶与明胶一起处于pH值高于明胶等电点的条件下，卡拉胶凝胶的熔点会因之提高，而对凝胶的组织结构却无明显的影响。

(6) 凝胶机理和结构 在受控条件下凝胶的成型是卡拉胶最重要的一种性质。κ-型和ι-型卡拉胶的结构允许由两个分子中的片断，在三维网络结构中通过分子键的结合而形成双螺旋，即形成凝胶。而λ-型卡拉胶的结构却不具备形成双螺旋的条件。

卡拉胶的凝胶特性列于表16。

表16 卡拉胶的凝胶特性

因 素	κ-型	ι-型	λ-型
阳离子的影响	与钾离子可形成很强的凝胶	与钾离子可形成很强的凝胶	不凝
凝胶的类型	强而脆，会脱水收缩	有弹性和凝聚力，不会脱水收缩	不凝
与槐豆胶的协同效应	高	高	无
冻结/解冻的稳定性	无	稳定	无

(7) 金属离子与凝胶性之间的关系 在存在阳离子的情况下，κ-型和ι-型卡拉胶的浓度低至0.5%时，仍可在受热溶解后因冷却而形成凝胶，该凝胶具有对热可逆性。在存在钾离子下，κ-型卡拉胶的凝胶刚度会随着钾离子浓度的提高而加强。钾离子尚有提高其熔点和胶凝温度的作用。

铷离子和铯离子也可导致κ-型卡拉胶的胶凝作用。钙和钡离子在两相邻的双螺旋之间通过静电键而使两相邻的硫酸基团形成桥接，从而使凝胶的网状结构得以稳定和强化。钙离子和钡离子能提高卡拉胶凝胶的刚度；而同时加入钾离子时，则这一效果更加明显。

κ-型卡拉胶在有钾和钙离子同时存在时，可获得最强的凝胶体。此外，钙离子的存在可使κ-型卡拉胶的凝胶体呈脆性，而单纯的钾盐凝胶则是有弹性的、粘性的和透明的凝胶。

加钠盐所得的卡拉胶凝胶脆而易碎。大量的钠离子会影响卡拉胶的凝胶作用，并降低凝胶强度。这在用氯化钠作为调味剂的肉类凝胶制品中有密切关系。在食品中，利用氯化钾来提高凝胶强度和凝结温度，往往受到感官要求方面的限制，因为氯化钾有苦味。氯化物在精美食品中的上限为0.1%～0.2%。

作为调味的目的，也常采用一些其他的钾盐。磷酸钾是无味的，而柠檬酸钾在pH值低于4时则赋予更强的酸味。

磷酸盐和柠檬酸盐的第二个功能通过其缓冲功能使pH值增高，这时卡拉胶将更稳定。

除盐类外，其他溶质也影响凝胶的强度、组织结构和凝胶温度。蔗糖会提高凝胶温度和熔化温度。在高固形物中，需较高的温度方能使κ-型卡拉胶溶解，而在低pH条件下，κ-型卡拉胶的水解程度将因之提高。因此，在高固形物的情况下，酸加得越晚越好。

如糖浓度高于60%的食品，就无法采用κ-型卡拉胶。与κ-型卡拉胶相比，ι-型卡拉胶与钙离子相结合后可形成更富弹性和更粘结的凝胶而完全不致脱水收缩。ι-型卡拉胶是一种优良的持水剂，即使它在水中的浓度低至0.2%。如与κ-型卡拉胶配合使用，可提高凝胶的弹性而不致于收缩脱水。

ι-型卡拉胶是各种卡拉胶中唯一能经受冻结-解冻过程而依然稳定的。因此，冷冻的ι-型卡拉胶凝胶不同于κ-型卡拉胶凝胶，在解冻时完全不会脱水收缩。

(8) 与其他胶的相互作用 卡拉胶结构的多样性，以及它们与其他胶相互作用，可形成在组织结构和效能、性能等方面各不相同的凝胶。

κ-型卡拉胶所形成的强而脆的凝胶，其收缩脱水性在许多应用中会带来不利。但当与其他胶结合后所引起的组织结构的变化，使之具有很多实用价值，尤其在食品方面。当κ-型卡拉胶加入槐豆胶后（最高加入量约可达0.25%），其弹性和刚性因之提高，并随着槐豆胶浓度的增加，其内聚力也相应增强。当两种胶的比例达1∶1时，凝胶的破裂强度可相当高，因而产生相当好的可口性。

ι-型和κ-型两种卡拉胶配合时，凝胶的脆度将下降，破裂强度降低而不至于脱水收缩。内聚力的稳定和破裂强度的下降，说明ι-型卡拉胶也能提高凝胶的持水性和弹性，由此所制得的凝胶比由槐豆胶配合制得的将更接近于明胶的结构。

酰胺化低酯果胶对κ-型卡拉胶凝胶的形成没有显著影响。但由于它具有良好的持水性，酰胺化低酯果胶可降低κ-型卡拉胶的使用浓度，并使凝胶柔软可口。但如增加槐豆胶的配合量，可增加其凝胶的内聚力。

采用酰胺化低酯果胶的另一长处是可使凝胶有很好的风味释放能力。但这种果胶的不利因素是可使之呈混

浊状，即由酰胺化低酯果胶配合制成的凝胶甜食，不能像由单纯卡拉胶所制得者那样透明。

黄原胶对 κ-型卡拉胶有类似的影响，即可形成较柔软、更有弹性和内聚力的凝胶。

ι-型卡拉胶仅适用于制造柔软、触变和对冻结-解冻稳定的甜食凝胶。在低浓度下，ι-型卡拉胶可用作沙拉调料和大豆蛋白饮料的增稠剂。

(9) 其他方面的应用　卡拉胶的成胶能力、增稠效果、可成膜性和在卡拉胶凝胶中的扩散率等性质，在其他方面，有许多用途。

与水的有效结合、能形成弱的水凝胶，以及不会发生酶降解等特性，使卡拉胶在牙膏中成为无可取代的增稠剂。该凝胶特性使牙膏具有很好的成型性，并有优良的香气释放能力。

卡拉胶的成膜性，使它在香波中得到很好的应用，也是片剂的优良涂层剂。

卡拉胶用于照相胶卷中，可提高明胶薄膜的熔点。

2.3.4.　产品质量标准

表 17 为 FCC 的产品质量标准。

表 17　卡拉胶的产品质量标准（FCC，1986 年）

指　标　名　称		指　标　值
干燥失重，%	≤	12
总灰分(以干基计)，%	≤	35.0
酸不溶性物质，%	≤	2.0
酸不溶性灰分，%	≤	1.0
硫酸盐(以干基计)，%		18～40
砷(以 As 计)，mg/kg	≤	3
重金属(以 Pb 计)，%	≤	0.004
铅，mg/kg	≤	10
1.5%溶液的粘度(75℃)		
mPa·s	≤	5×10^{-3}
水中溶解度，mL 水/g	≤	30(80℃时全部溶解)

3.　微生物源多糖胶质[23]

3.1.　黄 原 胶[24～26]

3.1.1.　来源和制法[25,27～31]

黄原胶系由美国农业部在 1940 年从甘蓝植株表面分离出的黄单孢菌（*Xanthomonas campestris*）所产生的一种胞外多糖。这种胶质包覆在细菌细胞外面，并移入周围的发酵培养基中。由工业发酵法所制得的黄原胶在化学结构上与美国农业部 1940 年从甘蓝植株上原始分离的黄单孢菌所产生的是一致的。

3.1.2.　结　构[32,33]

黄原胶的重复单元见图 8 所示。每一重复单元由五个糖基构成。两个由 β(1→4) 键合的葡萄糖单位为黄原胶的基本构架，这与纤维素的结构是相同的。

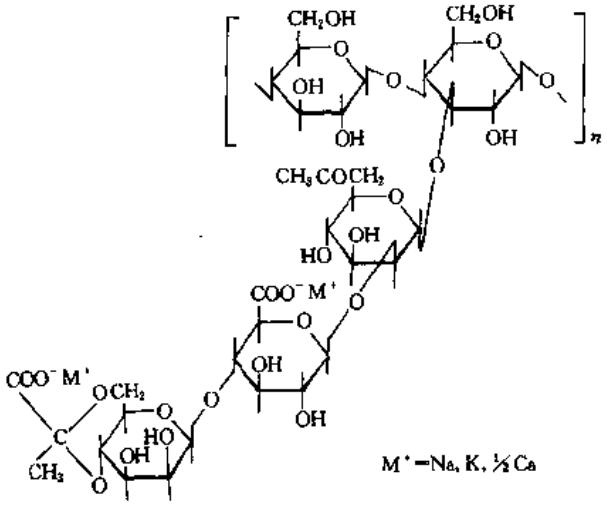


图 8　黄原胶的重复单元

黄原胶的分子量，较确切的推断为 2×10^6（200 万道尔顿），相当于每一个聚合体分子平均有 2000 个重复单元。

根据 X 射线衍射分析，黄原胶的构象为右旋五折螺旋线，间距 4.7nm。叁糖侧链与聚合体的构架紧密排成直线，主要由氢键联接，构成稳定的刚性螺旋状构象。

黄原胶的结构和构象，决定着其溶液的特殊性质，它们之间的关系综述见表 18。

表 18　黄原胶的结构和性质

结构特性	溶液性质	利用价值
由弱的分子间力而稳定的高分子呈刚性螺旋形聚合体的复合团聚 侧链有负离子电荷；构架上无电荷 叁糖侧链与聚合体的构架紧密排成直线	低浓度和低剪切率时呈高粘度 假塑性的流变性 溶液的粘度与温度、pH 值和电解度浓度的变化关系不大 对热、氧化剂、酸碱条件和酶有极好的稳定性	在低浓度下对悬浮液和乳化液具有很高的稳定作用 溶液易于注模和泵送，而静置后粘度迅速恢复。在食品中有很好的口感和风味释放能力 在各种不同的条件下，具有优良的功能 即使在不利的条件下，黄原胶仍能保持它的优良功能，含有黄原胶的食品具有长的货架期

黄原胶溶液呈显著的假塑性，即当加入剪切应力后，粘度将逐渐下降。而当剪切力一旦消失，其绝对粘度几乎瞬间恢复。这种特性来之于高分子的棒状似分子，这种棒状似分子由氢键与聚合体缠绕而形成复杂的分子团聚体。这种有序的缠绕网状体刚性分子，使黄原胶在低剪切力下具有很高的粘度，其实际效果是使胶液具有良好的悬浮特性。在剪切力的作用下，可导致这种网状结构的解聚和单个聚合体分子的直线化，从而出现剪切变稀。当剪切力停止时，迅速地重新团聚使溶液恢复至原来的高粘度。

由于它的刚性螺旋结构，黄原胶的粘度在不同的离子强度和pH下几乎没有变化。与之形成对照的是其他多糖物质是聚合电解质，一般是无序的或是不规则的缠绕，这种结构状态会随着电解度水平的高低而左右溶液的粘度。最后，由于构架侧链的保护作用，使黄原胶比之其他多糖物质对酸、碱和酶的影响要稳定得多(另见微生物多糖)。

3.1.3. 性 质[34,35]

(1) 粘度和流变性 黄原胶溶液的粘度会随着浓度的提高而迅速提高。这一性质对黄原胶的成本效果是重要的。

在实际用量范围内，假塑性几乎不取决于其浓度。随着剪切力的提高可使粘度降低，而剪切应力的降低或消除，又会使粘度立即恢复。这种假塑性流体对悬浮液和乳化液的稳定是很重要的。在食品中，它有助于获得良好的口感和香气的释放。

(2) 电解质的影响 胶液浓度在0.1%以下时，大多数普通的电解质，亦即钠、钾、镁、钙的盐类，对其粘度开始有轻微的降低作用，但当高于这一胶液浓度时，就开始使粘度提高。实际上在有盐类存在时，粘度的变化是很小的。

(3) pH的影响 在pH 2～12范围内，粘度基本上是相同的，在此范围之外，会略有下降。在酸性和碱性的pH条件下，溶液具有良好的稳定性。黄原胶对含有有机酸和磷酸的体系是一种良好的增稠剂。

(4) 温度的影响 在通常的使用浓度范围内，例如在0.25%的浓度时，黄原胶的粘度随温度的升高而缓缓下降。温度由20℃升至70℃时，黄原胶溶液的粘度会下降大约40%。但当温度降低时，粘度又得以恢复。用于油田作业时，甚至当油井钻探的温度达到120～150℃时，黄原胶仍具有良好的功能性质。

(5) 酶和氧化剂的影响 普通酶类对黄原胶不起作用。因此，酶水解的可能性为零。黄原胶对一般常用的酶具有优良的稳定性；但从完全分解的聚合物中可分离出酶。因此，黄原胶可被自然界存在的酶降解。

像次氯酸盐、过氧化物和过硫酸盐之类强氧化剂，当用量高时可使聚合物降解，但与其他的大多数增稠剂相比，黄原胶对氧化剂具有更好的稳定性。

(6) 与多价离子的相容性 黄原胶在低于pH 10的条件下，可与大部分两价金属离子相容，包括镁、钙、钡、铜、锌和亚铁盐。铅和汞及其他的所有三价金属离子（如铝、铬和正铁离子）能使黄原胶沉淀。黄原胶可直接溶于海水，因此是一种在近海油田中使用的理想产品。

(7) 与半乳甘露聚糖和葡甘露聚糖的相互作用 黄原胶与瓜尔豆胶配合使用，可获得粘稠溶液，但这种协同作用很弱，且当存在盐类时是可逆的。而与槐豆胶配合其相互作用就强得多，可形成粘弹性凝胶。

黄原胶与瓜尔豆胶和槐豆胶三者联合使用时，在某些食品中，尤其是乳制品中，具有非常有效的效果。

黄原胶与魔芋葡甘露聚糖有很强的协同作用，从而形成强粘弹性凝胶。

(8) 与其他增稠剂的相容性 黄原胶与食品、工业产品，以及油田化学品中的其他组分和增稠剂，都具有相容性，包括中性的和阴离子的增稠剂和高于等电点pH值附近的蛋白质。黄原胶可溶于冷的牛乳而不致使牛乳蛋白质失去稳定性。

欲将黄原胶与羧甲基纤维素或羧乙基纤维素联用时，首先必须使黄原胶中的由黄单孢菌所产生的纤维素酶失活，否则纤维素将被降解。但配方中的酸、碱或电解质对酶活力有抑制作用。

影响黄原胶粘度和稳定性的因素可综述见表19。

表19 化学品等介质对黄原胶溶液的影响

影响因素	对黄原胶溶液的影响情况
电解质的影响	在大多数情况下，不同的盐类浓度都没有什么作用；胶液浓度低于0.25%时，盐类可使粘度有轻微的下降；在0.1%以上时，有相反的作用，可直接溶于20% NaCl的盐水中
pH的影响	在pH 2～12范围内，胶液具有均匀的高粘度，并有极好的长期稳定性
温度的影响	溶于自来水中的黄原胶液，温度对粘度有轻微的影响(从20℃至70℃下降约40%)，具有优良的热稳定性
酶和氧化剂的影响	普通的酶类和大多数氧化条件都不致于降解，只有强氧化剂，如次氯酸盐、过氧化物、过硫酸盐，才会降解
与多价金属离子的相容性	在pH 10以下，与Mg，Ca，Ba，Cu，Zn，Fe^{2+}，Ni等盐类有相容性，可直接溶于海水

续表

影响因素	对黄原胶溶液的影响情况
与半乳甘露聚糖和葡甘露聚糖的相互作用	与瓜尔豆胶配伍，对粘度有较弱的相互作用；与槐豆胶和魔芋葡甘露聚糖配伍，可形成凝胶
与其他增稠剂的相容性	与大多数中性和阴离子型增稠剂有相容性；当含有纤维素酶时，可使 CMC 和 HEC 降解；在蛋白质的等电点 pH 值以上时，与蛋白质有相容性

3.1.4. 产品质量标准

黄原胶的质量指标，各国略有不同，现将中国、联合国和美国的质量标准比较如表 20 所示。

表 20　黄原胶质量标准比较

指标名称	中国 (GB 13886—92)	联合国 (JECFA，1993)	美国 (FCC，1992)
产生的二氧化碳(以干基计)，%		4.2～5.0	4.2～5.4
相当于黄原胶的含量，%		91.0～108.0	91.0～117.0
干燥失重，% ≤	13.0	15.0	15.0
总灰分，%	≤13.0	≤16.0	6.5～16.0
丙酮酸，% ≥		1.5	1.5
总氮，% ≤	1.7	1.5	
砷，mg/kg ≤	3	3	3
铅，mg/kg ≤		5	5
重金属，mg/kg ≤	10	30	30
异丙醇，mg/kg ≤		500	750
杂菌总数 ≤		1 万菌落/g	
酵母和霉菌 ≤		300 菌落/g	
大肠杆菌		阴性	
沙门氏菌		阴性	
色泽	类白色或浅米黄粉末		
粒度	全部通过80目(0.175mm孔径)筛		
剪切性能值 ≤	6.0		
粘度 ≤	0.6Pa·s		合格 (≥0.6Pa·s)

3.2. 结冷胶[36~38]

结冷胶是一种从水百合上分离所得的格兰氏阴性菌——伊乐藻假单孢杆菌（*Pseudomonas elodea*）所产生的胞外多糖。

3.2.1. 制　法

结冷胶的生产过程与黄原胶相似，见图 9。培养用的无菌培养基由葡萄糖或玉米糖浆、蛋白质、硝酸盐和微量元素等组成。由伊乐藻假单孢杆菌的纯种接入液体培养液，在 pH 和温度受控条件下通气强力搅拌发酵生成。

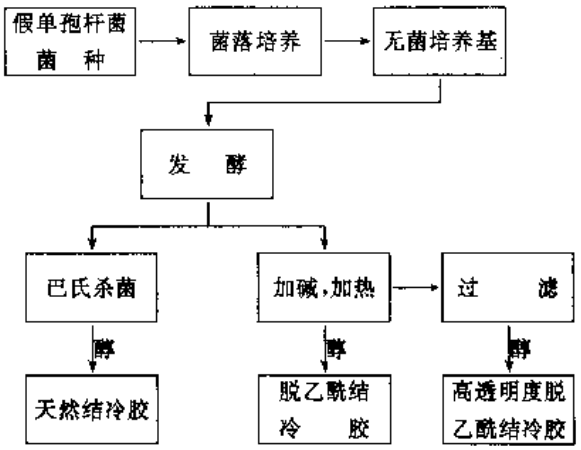


图 9　结冷胶生产过程示意

发酵约经两天完成，然后将发酵醪液进行巴氏杀菌，再加异丙醇以获取天然的多糖。另一种方法（也是较好的一种）是在醪液中加氢氧化钾以提高碱度，再加热、过滤后用异丙醇沉淀。后一种方法可制得更有用的脱乙酰基结冷胶。

3.2.2. 结　构[39]

结冷胶的重复单元（见图 10）由四种糖单位组成：

$\beta(1\rightarrow3)$-D-葡萄糖
$\beta(1\rightarrow4)$-D-葡萄糖醛酸
$\beta(1\rightarrow4)$-D-葡萄糖
$\alpha(1\rightarrow4)$-L-鼠李糖

天然结冷胶在第一个葡萄糖基的 C-3 位置上有一半有一个甘油酯基，而在另一半的同一葡萄糖基的 C-6 位置上有一个乙酰基。用碱处理以除去这些酯基后，就可以得到用途更广的脱乙酰基结冷胶。

当结冷胶溶于含低浓度电解质（如钠、钾、镁或钙盐）的溶液中时，呈左旋三折双螺旋的螺旋形构象。双螺旋线由两条相同并平行的链组成，其中一条沿主螺旋轴相差一半螺距的位置交错排列。电解质可降低羧酸基对聚合物链之间的排斥作用而得以稳定，如是二价离子，则

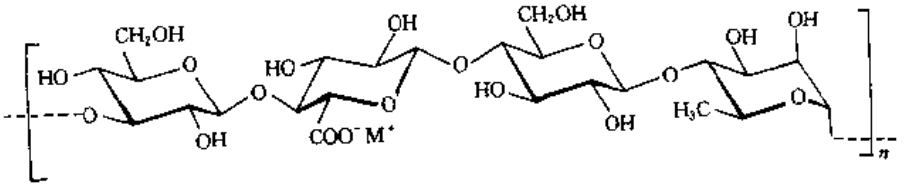


图10 结冷胶的基本单元（脱乙酰基结冷胶）

可以形成两条链之间的联接桥（交错键联）。由这些螺旋线聚集而成的聚合物分子束，可形成非常稳定的联结区。

3.2.3. 性 质

结冷胶是一种线形聚合物，当有电解质存在时可形成凝胶。天然结冷胶由于占重复单元一半的第一个葡萄糖上的酯基的空间效应，其凝胶的弹性非常强。但这种凝胶目前还没有什么商业价值。

结冷胶的溶解必须加热，在蒸馏水中溶解得到一种非常粘稠的溶液。而当与电解质接触后，就会立即成为松弛的明胶状结构的凝胶，这一性质在眼药中有很好的价值。在稀结冷胶液中溶解的眼药，当滴入眼中时，因与眼泪接触而形成软的凝胶球，这样可缓慢地释放出药物。

在结冷胶热溶液中加入一定量的电解质（通常为钙盐或镁盐）冷却后得到凝胶。钙离子的最适浓度为4～6mmol/L。这种凝胶再加热时不会熔化。钠盐和钾盐也可导致凝胶，但其所需浓度约大25倍，且这类凝胶是热可逆的。

结冷胶在去离子水中加热至70～75℃发生水化。如需凝胶，则可在该温度或大于该温度时加入电解质，这时尚不会形成凝胶，一直冷却至40～50℃时方能形成凝胶。

如要使结冷胶溶于含有无机盐的自来水中，则需加入螯合剂，如柠檬酸钠或柠檬酸氢钠。螯合剂可与阻止结冷胶水化的钙、镁离子结成复合物。

有关结冷胶的特性综述见表21。

表21 结冷胶的特性和功效

特 性	功 效
在低浓度(0.05%～0.25%)可形成优质凝胶	结冷胶是一种非常有效的胶凝剂
加热和低pH条件非常稳定	加热杀菌对凝胶强度的影响很小 酸性凝胶的货架期相当长
由Na或K离子形成的凝胶，加热后可以复原；而Mg或Ca盐的凝胶无法复原	可分别制成热可逆的和热不可逆的凝胶
与其他胶类可顺利配伍，如淀粉、黄原胶/槐豆胶的混合物	组织结构可从脆的到有弹性的任意转变
与其他配料有良好的相容性	可适用于广泛的各种配方
结冷胶在pH 3.5～7.0之间均能形成凝胶	在酸性至中性配方中都能获得优质凝胶和预期的凝胶强度
不易导致酶解	为食品配方/加工提供灵活性，在微生物培养基和植物组织培养中有优良的特性

3.2.4. 产品质量标准

FAO/WHO和FCC分别于1990年和1992年公布了有关结冷胶的质量标准。表22为联合国和美国的标准。

表22 结冷胶的质量指标

指标名称		联合国(JECFA，1990)	美国(FCC，1992)
产生CO_2的量(以干基计)，%		3.3～6.8	3.3～8.8
干燥失重，%	≤	15.0	15.0
总灰分，%		4.0～12.0	4.0～12.0
砷，mg/kg	≤	3	3
铅，mg/kg	≤	5	2
重金属，mg/kg	≤	30	30
氮，%	≤	3	
异丙醇，mg/kg	≤	750	750
菌落总数，个/g	≤	10000	
霉菌和酵母菌，个/g	≤	400	
大肠杆菌		阴性	
沙门氏菌		阴性	

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd, ed., vol. 12., p. 45, 1980.

[2] 《中国大百科全书·农业》，1092页，中国大百科全书出版社，北京，上海，1990年。

[3] Anderson, D. M. W., Andon, S. A., *Cereal Foods World*, **33** (10), 844～850 (1988).

[4] Luallen, T. E., *Cereal Foods World*, **33** (11), 924～927 (1988).
[5] Godshall, M. A., *Cereal Foods World*, **33** (11), 913～918 (1988).
[6] Glicksman, M., "Food Hydrocolloids", vol. **I**, CRC Press, 1983.
[7] Glicksman, M., "Food Hydrocolloids", vol. **II**, CRC Press, 1986.
[7a] US4840811 (1989), Bayerlein, F. et al. (Diamalt Aktiengesellschaft).
[8] Hirst, E. L., "Review of the Chemistry of Water Soluble Gums", in "The Chemistry and Rheology of Water Soluble Gums and Colloids", pp. 3～15, Soc. of Chem. Ind., London, 1966.
[9] Glicksman, M., "Gum Technology in the Food Industry", pp. 104～111, Academic Press, Inc., New York, 1969.
[10] Nash, N. H., *Adv. Chem. Ser.*, **25**, 45 (1960).
[11] U. S. 2669519 (1954), Baker, G. L., (Seaplant Chemical Co.).
[12] US 3557016 (1971). Schuppner. H. R. (Kelco Co.).
[13] Whistler, R. L., Smart, C. L., "Polysaccharide Chemistry", Academic Press, Inc., New York.
[14] Werblin, S. J., *South Dairy Prod. J.*, **53**, 38 (1953).
[15] Hull, W. G. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 876 (1953).
[16] Ehrlich, R. M., *Food Prod. Dev.*, **2**, 36 (1968).
[17] Araki, C, Arai, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1452 (1967).
[18] "The United States Pharmacopeia XX", The United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, Md., 1980.
[19] Kelco., "Alginate Products for Scientific Water Control". 3rd ed. 1987.
[20] Stokke, B. T., Elgsaeter, *A.*, *Carbohydrate Research*, 150, 13～28 (1987).
[21] GB 142 (1881), Stanford, E. C. C..
[22] Stanford, E. C. C., *J. Chem. Soc. Ind.* (London), **3**, 297 (1884).
[23] Morin, F. P. A, Monsan, P., *Biotech. Adv.*, **4**, 245～259 (1986).
[24] Cheetham, N. W. H., Norma, N. M. N., *Carbohydrate Polymers*, **10**, 55～60 (1989).
[25] US4940663 (1990), Eyssautier, B. (Sanofi).
[26] Kelco, "Xanthan Gum, Natural Biogum for Scientific Water Control", 5th ed., 1994.
[27] Pinches, A., Pallent L. J., *Biotechnology and Bioengineering*, **28**, 1484～1496 (1986).
[28] US4282321 (1981), Wernau, W. C. (Pfizer).
[29] US4316012 (1982), Inkson, M. B., Wilkinson, C. K. (Taires Development).
[30] Marquet, M. et al., *Journal of Industrial Microbiology*, **4** (1989), 55～64, (1989).
[31] Tait, M. I. et al., *Journal of General Microbiology*, **132**, 1483～1492 (1986).
[32] Moorehouse, R. et al., *American Chemical Society Symposium Series*, **45**, 90～102 (1977).
[33] Halzwarth, G., Prestridge, E. B., *Science*, **197**, 757～759 (1977).
[34] Tako, M. et al., *Agricultural Biological Chemistry*, **48** (12), 2995～3000 (1984).
[35] Tako, M., Nakamura, S., *Carbohydrate Research*, **138**, 207～213 (1985).
[36] Sanderson, G. R. et al. in Phillips, G. O. et al. (eds), "Gums and Stabilizers for the Food Industry 4", p. 301, IRL Press, Oxford, U K.
[37] Sanderson, G. R., Clark, R. C., in Phillips, G. O., et al. (eds), "Gums and Stabilisers for the Food Industry 2", p. 201, Pergamon Press, New York, 1984.
[38] Kelco, "Gellan Gum-Multi-functional Polysaccharide for Gelling and Texturizing", 2nd ed., 1994.
[39] 同 [36], p. 219.

shujuku jishu

数据库技术 Database Technology

麻德贤 北京化工大学

1. **概述** …… 1055
1.1. 计算机与数据库技术 …… 1055
1.2. 数据库的成长过程 …… 1055
1.2.1. 低级阶段 …… 1055
1.2.2. 文件管理阶段 …… 1056
1.2.3. 数据库阶段 …… 1056
1.3. 数据库应用的类型 …… 1056
1.3.1. 文献型数据库 …… 1056
1.3.2. 数值型数据库 …… 1056
1.3.3. 管理型数据库 …… 1057
2. **数据库的构成** …… 1057
2.1. 数据库的体系结构 …… 1057
2.2. 数据库系统的运行 …… 1057
2.3. 数据模型 …… 1058
2.3.1. 层次模型 …… 1058
2.3.2. 网状模型 …… 1058
2.3.3. 关系模型 …… 1059
2.4. 数据库的实现 …… 1059
2.4.1. 数据的逻辑结构设计及模式的编制 …… 1059
2.4.2. 逻辑存储结构设计及存储空间分配 …… 1059
2.4.3. 数据库的生成 …… 1059
2.5. 数据库的维护 …… 1059
3. **物性数据库** …… 1059
3.1. 存储内容 …… 1059
3.2. 系统组成 …… 1059
3.3. 系统性能 …… 1060
3.4. 国内外物性数据库 …… 1060
4. **谱图数据库** …… 1061
4.1. 特点 …… 1061
4.2. 应用与要求 …… 1062
4.3. 国内外主要谱图数据库 …… 1062
4.3.1. 质谱数据库 …… 1062
4.3.2. 核磁共振波谱数据库 …… 1063
4.3.3. 红外光谱数据库 …… 1063
5. **文献数据库** …… 1063
5.1. 与化工有关的文献数据库 …… 1063
5.2. 文献、情报检索系统 …… 1063
基本参考文献 …… 1064

1. 概 述

60年代初，美国军事部门开始研究利用电子数字计算机实现数据的存储、检索和共享。对于这种数据资源，按照军事部门的习惯把它称作Data Base。这个词直译为数据基地，也即数据库。

1.1. 计算机与数据库技术

1946年问世的第一台电子数字计算机ENIAC是为满足处理大量数值计算的需要而产生的。由于计算机具有惊人的快速、准确、记忆等功能，在它问世不久，就不再仅仅局限于处理数值数据的计算，而扩展到了对各种非数值计算（包括文字信息）的处理。为了区别这两类功能，前者称为科学计算，后者则称为数据处理（data processing）。企业管理、物资管理、信息情报检索等等都属于数据处理的范畴。由此，数据（data）一词已经不再局限于表示数字的含义，成了表示各种信息的广义词汇。数据处理也称作信息处理。当前，数据处理已成为世界上计算机应用最为活跃、最为广泛的领域。数据库技术则是数据处理的高级形式。

1.2. 数据库的成长过程

利用计算机处理数据存储、管理、加工技术的发展过程，可以大致的划分为三个阶段：低级阶段、文件管理阶段和数据库阶段。

1.2.1. 低级阶段

50年代中期以前的计算机主要用于科学计算，系统

配置比较简单，外存储设备只有磁带、卡片、纸带等，没有磁盘等直接存取存储设备，也没有操作系统、文件管理系统等系统软件。存储的数据都是与应用程序一一对应的，不同的应用程序不能共享同样的一批数据，即数据对于应用程序不具有独立性。这种数据存储方式的微小改变都将导致应用程序的改编，这种情况的示意见图1。

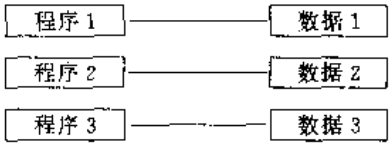


图1 存储数据一一对应于应用程序示意图

1.2.2. 文件管理阶段

50年代后期至60年代中期的计算机功能由科学计算扩展到了数据处理。外存储设备有了磁鼓、磁盘等直接存取存储设备。系统软件有了操作系统，可以进行批处理作业以及联机实时处理作业，此外还有了专门用于管理数据的文件管理系统。

文件管理系统规定了一定的数据"存取方法"，从而可以把由程序员定义的数据逻辑结构转换为系统中的物理结构。这就使数据对应用程序有了一定的独立性，从而实现了以文件为单位的数据共享，即一个数据文件可以被多个应用程序所使用，这种情况的示意见图2。

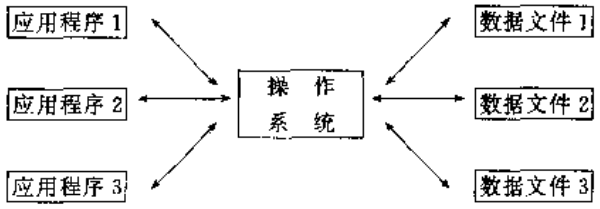


图2 由操作系统管理的数据文件系统

但是图2所示的数据文件，其独立性还不够大，数据物理存储的改变还将不可避免的要修改用户的应用程序。这种以文件而不是以记录或数据项为单位而共享的数据，必然会导致大量的冗余，造成存储空间的浪费。

1.2.3. 数据库阶段

到了60年代末期，为了使存储数据具有更高水平的独立性以满足更高的共享要求，同时还要更大限度的降低冗余，实现数据的科学管理，出现了在操作系统支持下，专门用于管理数据的软件即数据库管理系统DBMS (Data Base Management System)。在DBMS管理下，数据不再是以一个一个文件的形式进行存储，而是按数据记录甚至是按数据项来存储的。记录是数据项的集合，而记录的集合则为文件。所以在DBMS管理下，不仅要描述数据本身，而且还要描述数据之间的联系。以这种结构化形式描述的数据，只是面向数据本身而不再面向应用程序。由之也就提高了数据的独立性。由于DBMS的出现才形成了真正的数据库，这种数据库系统的示意见图3。

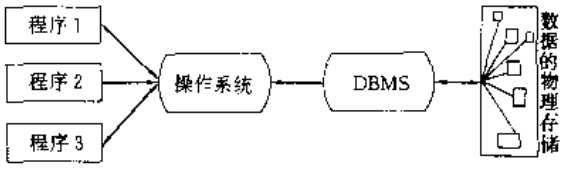


图3 具有DBMS的数据库系统

1.3. 数据库应用的类型

数据库的应用有三种主要类型：文献型数据库、数值型数据库、管理型数据库。

1.3.1. 文献型数据库

世界上第一个文献型数据库是1964年美国医学图书馆建立的MEDLARS，其后相继建成了各种各样的文献型数据库。

据欧洲科学信息传播中心协会（EUSIDIC）统计，1975年到1982年世界商用数据库的建成情况如表1。

表1 商用数据库数量统计

年 代	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1982
文献型	335	337	422	533	565	654	762
数值型	51	149	268	568	715	755	1083
合 计	386	486	690	1101	1280	1409	1845

从表1可见1977年以前建成的数据库，其中大部分是文献型数据库。

文献型数据库又分为文献数据库（document data base）和书目数据库（bibliographic data base）两类。前者以资料、论文、报告等为对象；后者以书、刊等出版物为对象，其内容主要是由一次文献经过分析加工而成的二次文献，其中包括有题目、作者、出版单位、出版年月、文摘等。

文献型数据库都配有多种型式、多种途径的检索程序，用户可以方便的检索出所需文献的概要。根据这个线索可以方便的去查阅原始文献。

1.3.2. 数值型数据库

数值型数据库（numeric data base）亦称数据银行

(data bank)，自 70 年代后期以来有了很大的发展。由表 1 的统计数字中可以看出，1978 年建成的 1101 个数据库中有 568 个是数值型数据库。到了 1982 年 1845 个数据库中，数值型数据库的数量达到了 1083 个，大大的超过了文献型数据库。

数值型数据库涉及的领域非常广泛。在自然科学方面包括有：物质特性、基本常数、图像、谱图以及自然资源等科学的数值数据。

数值型数据库的内容来自文献或实验室，汇集了科学技术成果中的各类数据。这些数据通常要经过收集、加工、整理、评价而后送入数据库。

70 年代中期，国际上建成的物理学数值型数据库就有 50 多个。其中涉及基本粒子物理、核物理、中子物理、原子与分子物理、晶体学、材料科学、热力学等七个方面。国际上地学方面的数值型数据库约有 80 多个，包括资源、地质、地球化学和地球物理等方面的内容。在生物学方面欧洲分子生物科学实验室 EMBL (Europe Molecular Bioscience Laboratory)建立了核酸序列数据库，美国的动物实验室数据银行 LADB (The Laboratory Animal Data Bank) 也建有大规模核酸序列数据库。日本则建有国家实验室生物体信息系统 NISLO。

化学方面的数值型数据库分为两类：一类是结构数据的数据库，另一类是非结构数据的数据库。前者是与物质化学结构有关的数据，如各种谱图数据；后者是各种物质的特性参数、热力学、相平衡以及传递过程方面的数据。

1.3.3. 管理型数据库

管理型数据库通常都是以人、财、物为对象的管理信息系统。一个管理型数据库总是要由若干个子系统数据库所组成，如人事管理数据库、财务管理数据库、仓库物资管理数据库、市场经济信息数据库、原料供应及产品销售数据库、生产产品质量管理数据库等等。由这些子系统组成的管理数据库，可以向部门决策者提供经营管理、分析决策所需的各种信息。

2. 数据库的构成

数据库实质上是存储在计算机内各相关数据的集合。这种数据资源能够为不同用户所共享，能为不同用户提供各种特定需要的数据。因而，数据库中存储的数据不能是它们的简单堆积，而应是既便于存储又便于维护的按一定组织结构形式的存储。

2.1. 数据库的体系结构

数据库的体系结构通常具有 3 个层次，如图 4 所示由外及内的依次为外层、概念层和内层。在这三个层次中的数据结构相应为外部模式、概念模式与内部模式。

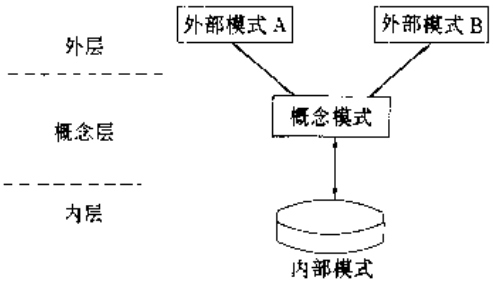


图 4　数据库的体系结构

概念层表示数据库全部存储的整体数据及其相应的逻辑结构，称作概念模式。内层相当于存储设备层，相应的数据结构称作内部模式，它表示数据在存储设备中的存储结构。外层表示特定用户要求的数据及其逻辑结构，称作外部模式。外部模式是由概念模式推导得出的映射。正是由于数据库系统存在的这种三层次结构，从而实现了数据的独立性。

2.2. 数据库系统的运行

整个数据库系统的环境见图 5，其中包括如下。

(1) 数据库。

(2) 数据库管理系统 DBMS。其中主要包括数据库控制系统 DBCS、系统表格 (外部模式、概念模式和内部模式的表示) 以及系统缓冲区。

(3) 用户程序。其中包括应用程序和用户工作区。

(4) 操作系统。包括输入输出功能。

如图 5 所示，按信号线编码顺序运行数据库系统的各个步骤。

(1) 应用程序运行到某一点 (断点) 时，需要从数据库取得一个数据，于是就发出命令请求 DBMS 的服务。

(2) DBMS 接受命令后首先启动 DBCS 分析发来的命令，检验其是否正确。

(3) DBCS 查阅系统表格，从外部模式、概念模式、内部模式和它们相互间的映射关系得出所需数据的逻辑定义、逻辑结构和物理存储位置。

(4) DBCS 请求操作系统的输入/输出功能从存储设备读取数据。

(5) 操作系统根据 DBCS 的请求从存储设备读取一个含有应用程序所需数据的物理记录进入输入/输出缓冲区。

(6) 操作系统从输入/输出缓冲区提取 DBCS 所需要的数据送入系统缓冲区。

(7) DBCS 根据外模式的定义和应用程序的请求，从系统缓冲区分解出所需要数据的逻辑记录。

(8) DBCS 执行命令的情况通过“状态码”向应用程序作出回答。如状态码 00 表示命令已成功的完成。

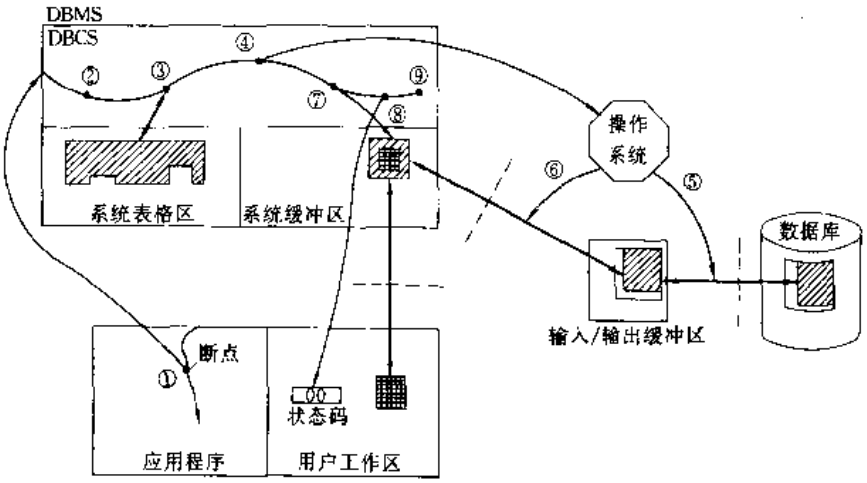


图5 数据库系统运行示意图

(9) DBCS控制运作返回到应用程序的断点处。应用程序依据状态码的状况，决定后继的执行程序。

图5中虚线所表示的界面是：用户与DBMS间的用户界面，DBMS与操作系统间的存储界面，操作系统与数据库间的物理界面。对应于这三个界面流通的信息称作物理记录、存储记录和逻辑记录。

2.3. 数据模型

现实世界中的各种事物都是具有相互联系的，反应各种事物信息的数据也必然是有着相互联系的。数据模型就是对数据间这种联系的具体描述。

数据库中数据模型有三种：层次模型、网状模型、关系模型。

2.3.1. 层次模型

层次模型的基本结构是树形结构，如图6所示。其中，唯一的一个没有向上联系的节点称作根，若干个向下没有任何联系的节点称作叶，其余的节点向上只有一个联系，向下可以有多个联系，称为中间节点或从属节点。从图6可见，各个节点都分布在不同的层次上。根节点A处在最高层，即第一层。下一层的节点都从属于上一层的某个节点。如果把根比作一个工厂，则其下属第二层的节点相当于车间，每个车间又可下设若干个工段等等。层次模型中节点间存在着一对多的联系。由根节点A到节点B，存在着A→B层次路径。同样还存在着A→C、A→C→D、A→C→E等多条层次路径。依照这种层次模型建成的数据库，就是按照层次路径实现存取、检索数据的。

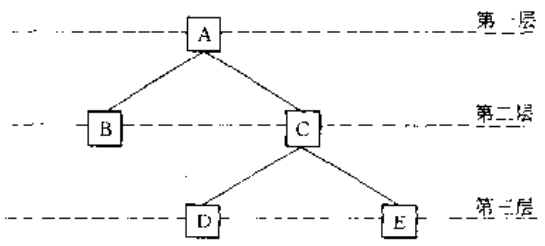


图6 层次模型的示意

最早的层次模型是IMS (Infermation Management System)，它是由IBM公司于1968年研制开发的。当时的IMS与IBM公司生产的计算机配套推向市场。由于IBM公司的产品有很强的竞争力，广销世界各地。因而IMS成了层次模型的代表，对数据库的发展有很大的影响。

2.3.2. 网状模型

1968年美国数据系统语言协商会CODASYL (Conference on Data System Language)设立的数据库任务组DBTG (Data Base Task Group)提出了一系列关于数据库的报告，建立了若干权威性的观点，极大地推动了数据库的发展。DBTG报告成了数据库的重要文献，其中提出了模式数据描述语言、子模式描述语言和数据操作语言，描述了数据的网状模型。

图7为几个数据网状模型的示意，其中各节点之间具有一对多的联系，与层次结构不同的是有多于一个的节点可以没有向上联系，也即没有向上联系的节点不是唯一的。此外，模型中还至少有一个结点具有多于一个的向上联系。

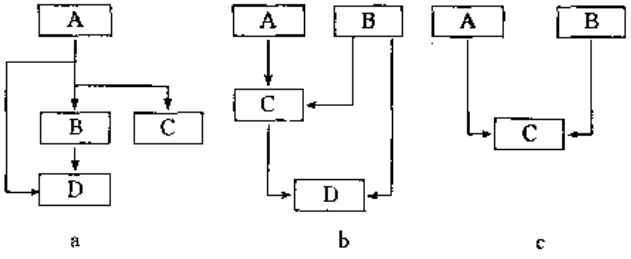


图7 数据的网状模型示意

2.3.3. 关系模型

1970 年 IBM 公司的 E. F. Codd 发表了大型共享数据的关系模型，把数据间的关系构成了二维的关系表，如图 8 所示。二维表中的行称为元组，表中的列称为属性，A_j 为属性名，表中的每一个数据 V_{ij} 称为分量。依据这种二维关系，从而可以进行数据间的关系代数运算和数据相关性的研究。关系模型的出现，激发了数据库的理论研究。

A_1	A_2	·····	A_j	·····	A_n
V_{11}	V_{21}	·····	V_{j1}	·····	V_{n1}
V_{12}	V_{22}	·····	V_{j2}	·····	V_{n2}
⋮	⋮		⋮		⋮
V_{1m}	V_{2m}		V_{jm}		V_{nm}

图 8　数据的关系模型示意

关系模型对比前述的两种模型较为简单且易于理解，同时又具有特别强的数据表示能力，因而引起人们极大的关注。

2.4. 数据库的实现

数据库的建立通常都要经过数据的逻辑结构设计及模式的编制、逻辑存储结构设计及存储空间分配和数据库的生成等过程，

2.4.1. 数据的逻辑结构设计及模式的编制

逻辑结构设计的目的是得出完整的、能反映对象系统各种数据间相互关系及其处理特性的数据结构模型。用数据描述语言描述特定的数据模型，得出的结果称为源模式，源模式再经模式处理程序处理得出目标程序，亦称数据字典。

2.4.2. 逻辑存储结构设计及存储空间分配

逻辑存储结构设计的目的，是要得出一个适合于数据存取方式、检索处理路径、空闲空间使用等要求的合理存储结构。依据存储结构设计的结果对载体（磁盘）进行数据存储空间的分配，得出一个空数据库。

2.4.3. 数据库的生成

经过存储空间分配得出的空数据库是一个数据库的框架。将数据字典中的数据按这种框架有组织的装入之后才能得到一个可用的数据库。这种装入数据的过程通常是由装入程序来完成的。

2.5. 数据库的维护

数据库的维护是由数据库管理员利用系统维护程序进行的。数据库的维护功能应包括三个方面：错误数据的删除、陈旧数据的更新、新数据的追加。

3. 物性数据库

当代化工、石化、冶金、核能、材料、轻工、生化、医药等工业的开发、研究、设计、生产，都需要利用物性数据库检索，估算有关物料的物理性质数据。

3.1. 存储内容

通常物性数据库中存储的纯物质的物理性质数据有：物质的特性数据、热物性数据、热力学数据、相平衡数据、传递过程数据等。

物质的特性数据指的是与状态无关的，而为各种物质所固有的属性数据，如：分子量、熔点、沸点、临界温度、临界压力、临界体积、临界压缩因子、偏心因子、液体密度、偶极矩等。

物质的热物性数据包括有：蒸发潜热、熔融热、升华热、溶解热、吸附热、生成热、生成自由能、燃烧热等。

物质的热力学数据包括有：焓、熵、热容、逸度、气体压缩因子、液相焓等等。

相平衡数据有：蒸汽压数据、溶解度数据、气液相平衡数据、液液平衡数据。

传递过程数据包括有：粘度、导热系数、扩散系数、表面张力等。

物性数据库存储的上列各种纯物质物性数据，都是经过实验室严格测定的实验值，其中凡是与状态有关的数据，大都是在标准状况下测定的数据。当用户需要某种纯物质的物性数据时，可从物性数据库中检索得到。然而在科学研究、工程设计中，往往需要混合物的物性数据，且有时需要它们在高压、低温下的非标准状况数据。这类数据是不能从物性数据库中检索得到的。为解决这类问题，物性数据库中还存储相当数量的物性估算方程式，用以估算用户需要的非标准状况下的或是混合物的物性数据。对于与状态有关的物性数据，如热力学数据、相平衡数据等，通常都以状态方程为依据进行估算，常用的状态方程式有 R-K、SRK、PR、BWR、BWRS 等等。此外还有用于估算相平衡数据的 Wilson、NRTL、UNIFAC、UNIQUAC等估算式。

3.2. 系统组成

通常能满足用户科学研究或工程设计要求的物性数据库系统示意于图 9。

如图 9 所示，物性数据库常有检索与估算两大系统。

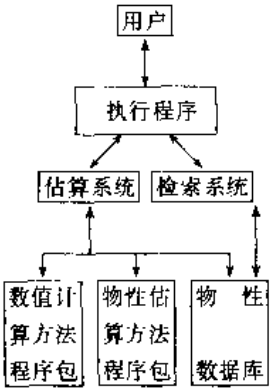


图9 物性数据库系统示意图

检索系统中设计有多种检索途径，可按物质代码、物质名、分子式及物性代码检索有关的物性数据。也可以检索能满足某种物性或多种物性要求的物质及其相应的物性数据。

在物性估算系统中，对物性估算式有两方面的要求：一是估算结果精度高；二是对各种状态条件都有较好的适应性。但一般的估算式都很难兼顾这两个方面。为此，在估算系统中针对物质某种物性都备有多个适用于各种不同状态条件的估算式，存储在物性估算方法程序包中供用户选择，用于估算纯物质或混合物的物性数据。

以估算式估算物质某些物性数据时，常要以相应物质的别的物性数据为依据，如根据某物质的正常沸点温度估算其临界温度；根据临界参数应用状态方程式估算热力学函数等等。这些作为估算依据的物性数据是由物性数据库提取的。求解估算方程式过程中用到的数值计算方法程序由数值计算方法程序包提取。

3.3. 系统性能

完善的物性数据库系统应具备如下的性能。

(1) 完整性 数据库系统是供多用户共享的信息资源，应该尽可能多的存储可靠的实验数据和各种估算方法，以满足各种用户的需要。若用户要求检索特定条件下的物性数据超出存储实验数据的条件范围时，系统应能对该物性值提供一个合理的外推结果。若系统中缺少检索对象物质及其相应的物性值时，应能利用系统现有资源尽可能精确的估算出用户需要的物性数据。

(2) 可调整性 由于新的物性实验数据、关联式和估算方法的不断发展，这就要求数据库系统应能方便地进行扩充、更新，增添新提供的数据和估算方法，并及时淘汰过时的信息，以适应用户的需要。同时要求系统在进行这些运作的过程中，要求应有很好的数据独立性。数据独立性的含义有两个方面，一是物理数据的独立性。就是当存储介质或存储技术有所改变时不会影响数据的逻辑结构和用户的使用。二是逻辑数据的独立性。就是当数据的逻辑结构发生变化时，不会影响数据存储的介质与技术。如果数据库系统不具备这种数据独立性，一旦发生数据存储上的变化就要修改用户程序和使用方法，这将失去数据库系统的实用价值。

(3) 灵活性 当用户无特殊指定要求时，数据库应能自动地向用户提供最合适的数据、最佳的估算方法和估算路径。而当用户有特殊需要时，系统应能允许用户自己随意选用库存的估算方法并自行制定估算路径。系统在提供这种灵活性的同时应保证数据库的安全性，库存信息不能因用户自供数据而遭到破坏。

(4) 可用性 可用性指的是系统应能使用户方便、迅速、正确地获得所需要的信息。应力求用户操作简单、直观。为向用户提供更多的信息，系统向用户提供数据时应指出其最大误差，提供估算方程式时应指出其适用条件范围的上下限。

(5) 安全性 系统应具有抗干扰性，使存储信息不受来自用户或硬件故障方面的干扰而被破坏，在遭受破坏后能及时的得到恢复。

3.4. 国内外物性数据库

表2、表3为国内外部分物性数据库系统。

表2 国外部分物性数据库系统

国别	研制者	数据库名称	物质数	物性数	说明
英国	ICE,NEL	PPDS	860	33	嵌套在 Process 中
	NPL,SGTE	MTDATA	2000		冶金热力学数据
	Sussex 大学	CATCH	4500		有机物热化学数据
	ICI 公司	PHYSPACK	1750	66	与 ISOPRO 联用
	PROSYS 公司	PRODABAS	468	28	与 ASPEN 联用
美国	宾夕法尼亚大学	DIPP	1000		工业用重要物质
	Chemshare 公司	CHEMTRAN	857		嵌套在流程模拟中
	COADE 公司	DATABANK	650	20	嵌套在 CHEMCAD I 中
	NBS	Fluids PACK			致冷剂数据
		THERMO			热力学数据
		Ammonia TABLES			氨物性数据

续表

国别	研　制　者	数据库名称	物质数	物性数	说　　明
美国	OSH 职业保健所	HAZARDLINF	2000		危险品物性数据
	Kansas 大学	DATABASE	1000		嵌套在 PASS 中
	华盛顿大学	TRL-Package	383		物性检索及评价
	Okrahoma 大学	OSO-VKDB			K 值,评价状态方程
联邦德国	DSD	DETHERM-SDR	3000	45	在线物性检索
		DETHERM-SDC	550		在线物性计算
		OETHERM-DATGEN			物性生成
	DORTMUND 大学	DDB	11526		相平衡数据
	柏林工业大学	HPDB	83000		高压相平衡数据
法国	法国石油研究院	IFP Themody			物性文献数据
	SGTE	THERMODATA	2500		无机热物性数据
	Domaine 大学	HYDROGEN INF			氢信息库
加拿大	McGill 大学与 THermafact 公司	F. A. C. T.	2400		无机热物性
日本	日本科技联盟	AESOP	3000		
	东京大学	EROICA	5000		有机物性
	神户大学	流体热物性库	340		各种相态下物性
前苏联	GSSSD	AVESTA			热物性数据
	GSSSD	VNIT			流体高压热物性

表 3　国内部分物性数据库系统

研制单位	数据库名称	物　质　数	物性数	说　　明
北京化工大学	CEPPDS	3417	55	检索、推算及计算方法库
	汽液相平衡数据库			多元体系检索,关联、一致的检验
南京化学工业公司研究院	CEPPDSI	3866	48	检索、推算、参数回归
大连理二大学化工学院	VPPDS	500	60	检索、预测、评价、参数估值
中国科学院化工冶金研究所	NEDB	750		汽液相平衡数据、相图
	ITDB	2008		无机热化学数据
	ATDB	879 种离子 287 种分子		水溶液热力学数据
清华大学	石油化工物性数据库	1146		石油化工物性数据
天津大学	CEDOC	3000	50	烃及有机化合物的数据
中国化工信息中心	高分子材料性能数据库	3000		检索
兰州化学工业公司设计院	合成氨系统物性数据库		16	计算
天津化工设计院	化工物性数据库	3273	83	检索、估算、回归

4. 谱图数据库

谱图数据库存储的谱图信息有质谱、核磁共振波谱、红外光谱、色谱等等。

4.1. 特　点

最早建成谱图数据库的是质谱信息。图 10 为癸烷的质谱图。图中的每一根竖线代表一个峰,这种质谱图称为

条图或棒图，纵坐标表示各离子峰的相对强度，也称相对丰度，横坐标表示 m/e 值（m 为质量，e 为电荷）。根据质谱可以作元素分析、分子量测定、分子式确定和分子结构的推断等。

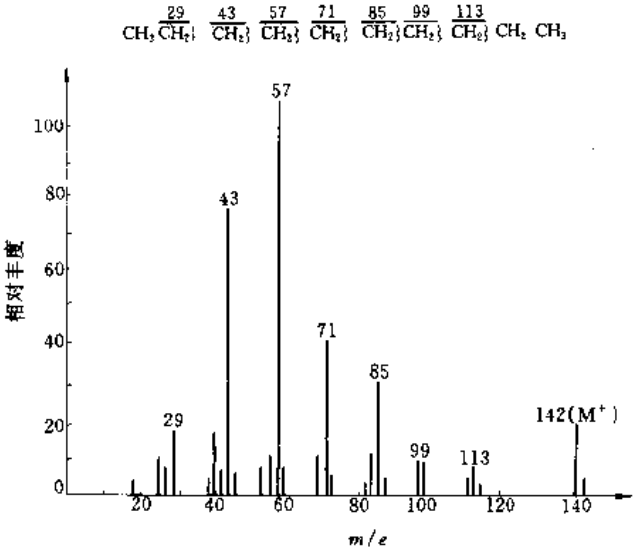


图 10 癸烷的质谱图

核磁共振波谱谱图记录的是各种带有磁性的原子核，在外加直流磁场作用下吸收不同频率电磁波的性质。图 11 为一张乙醇的高分辨核磁共振光谱，其中横坐标表示频率，纵坐标表示吸收峰的强度。

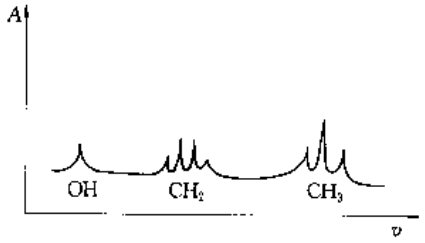


图 11 乙醇的高分辨核磁共振光谱

核磁共振波谱能够用于研究原子核的性质和分子结构。

红外光谱谱图记录的是红外辐射与分子振动或转动相互作用时试样的红外吸收光谱。图 12 为苯酚的红外吸收光谱。图中纵坐标为透光度 T，吸收峰是向下的，向上为谷；横坐标是波长 λ（单位常用 μm），或是波数 σ（单位常用 cm^{-1}）。

从图 10、图 11、图 12 可见各种谱图都是物质化学结构特征的反映。其特点是对应某种物质化学结构特征的

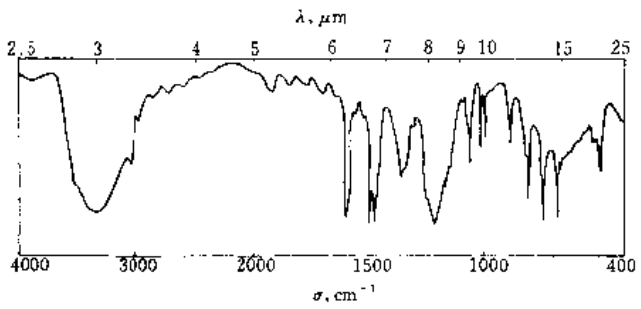


图 12 苯酚的红外吸收光谱

信息为一组数据。例如红外光谱，对应某种物质的化学结构是由谱图中吸收峰的位置和强度来表示的。而物性数据则是一个数据对应一个状态下的一个物性。物性数据库是一种非结构数据的数据库。谱图数据库则为结构数据的数据库。

4.2. 应用与要求

谱图数据库的应用有两个主要方面，一为鉴定性检索，一为解析性检索。鉴定性检索是按未知物谱图，检索谱图库中已知化合物的标准谱图信息，由此对未知物作出判别。解析性检索是按未知物谱图，检索谱图库中已知化合物谱图所反映的结构特征，从而判别未知物的化学结构与性质。

为满足各种检索要求，谱图库存储的谱图应包括所有能反映物质化学结构的信息。通常谱图都含有很大的信息量。例如一张质谱谱图平均含有 75 个谱峰，有的甚至高达 800 个峰。从检索速度和存储空间的要求出发，必须删除谱内所有无关的或不需要的信息，如噪声及谱图中的弱结构信息等。经过简化和数字化加工后的谱图数据应能适于计算机的表达和处理。

谱图数据库的检索要求如下。

（1）按谱图数据检出库中已有化合物的命中率高。

（2）对库中无相应化合物的未知谱图，应能提供相似结构的物质。

（3）容错性强。受操作条件影响或杂质污染的样品谱图，系统能排除非结构信息干扰，提供可靠结果。

（4）自动优化检索策略，满足用户的各种检索要求，响应速度快。

（5）实现多种谱图的联合检索和处理。

（6）使用方便。

4.3. 国内外主要谱图数据库

4.3.1. 质谱数据库

（1）PBM 系统 由美国康奈尔大学研制。其中系

储有 69000个化合物的近 80000 张质谱谱图，成为国际上最大的质谱数据库。其中包括有同一化合物在不同实验条件下测得的不同谱图，并给出了 CAS 登录号以及 WLN 编码。

(2) ICMSIS 系统　由中国科学院化学研究所研制。其中存储有 38711 张质谱谱图，附有 6 个功能子系统：化合物多参数（杂原子、分子量、分子式、化学名等）综合检索子系统，重要离子峰单峰检索子系统，有一定解析能力的谱图匹配子系统，原始谱图阅读子系统，谱图质量指数计算及统计分析子系统，香料化合物质谱检索子系统。

(3) NIES 系统　该系统建成于日本，其中存储质谱谱图 33898 张。

(4) SISCOM 系统　该系统建成于德国，其中存储质谱谱图 38800 张。

4.3.2. 核磁共振波谱数据库

(1) BASF 系统　由德国 BASF 公司开发的碳-13 核磁共振波谱数据库，存储谱图 50000 多张，其规模居国际首位。该系统除具备检索功能外，还发展了人工智能模块，具有子结构片断的演绎推理功能。

(2) CIS 系统　美国国家卫生学会（NIH）和环保局（EPA）建立的化学信息系统 CIS，存储有碳-13 核磁共振波谱谱图 15000 张。具有名称检索、分子式检索、CAS 登录号检索和子结构检索等检索功能。

(3) DARC 系统　由法国巴黎第七大学研制。系统中存储有碳-13 核磁共振谱图 11000 张。具有一般检索功能，并正在发展知识信息处理系统。

(4) CIAC 系统　由中国科学院应用化学研究所开发。系统中存储碳-13 核磁共振谱图 15000 张，具有特征峰检索、相似检索、子结构检索、杂原子检索等多种检索功能。

4.3.3. 红外光谱数据库

(1) IRIS 系统　由美国 Sadtler 实验室研制。系统中存储 110000 张红外光谱图。数据源来自 Sadtler 实验室和美国材料与试验学会（ASTM）。

(2) IRDC 系统　由日本建立。存储红外光谱图 18500 张。具有以峰位置和强度的匹配检索功能。

(3) CISOC-IR 系统　由中国科学院有机化学研究所开发建立。系统中存储红外光谱图 45000 张。数据源来自美国 Sadtler 实验室、文献收集和国内实验室测定数据。

5. 文献数据库

5.1. 与化工有关的文献数据库

(1) CAS (Chemical Abstract Search)　化学文摘索引。内容包括有化学、应用化学、化学工程并涉及到石油、煤炭、冶金、轻工、医药等方面的文献索引。

(2) CIN (Chemical Industry Notes)　化学工业札记。内容为化学加工工业类 78 种期刊的文摘，涉及到生产、设备、产品、销售价格、公司活动等。

(3) CPI (Conference Paper Index)　会议论文索引。内容为每年召开的 1000 多个国际级、国家级和地区级的科学技术会议的论文索引。

(4) DECHEMA (Dechema Chemical Engineering and Biotechnology Abstracts Data Base)　包括有关化学技术、生物技术、化学平衡、植物、污染控制和安全技术等方面的文献摘要。

(5) DEQUIP (DECHEMA Equipment Suppliers Data Base)　其中包括化工与生物技术方面有关的仪器和设备，以及该领域的 2800 种组分和它们的产品。该文献库有英文、法文和德文 3 种文字。

(6) DETEQ (DECHEMA Environmental Technology Equipment Data Base)　其中包括有关环境工程领域的各种仪器和设备的制造信息，以及有关的 550 种组分与其产品。

(7) CCDOC (Chinese Chemical Documentation)　由中国科学院组织开发。该系统存储国内各种出版物（期刊、学位论文、会议录、图书、内部资料等）发表的化学及相关学科的论文、工作报告、简讯、综述以及新技术和新方法介绍等方面的文献。每年收录文献近 10000 篇。

此外，尚有一些与化工有关的文献数据库如下：

WPI ——世界专利索引；
INSPEC ——科学文摘；
POST ——聚合物科学与技术；
EE ——生态与环境；
ORAC ——生物化学活性；
ENERGY ——能源；
TULSA ——石油文摘；
API ——炼油文献与专利索引；
MARC ——美国国会图书馆目录；
EA ——环境文摘；
INFOTERRA ——国际环境科学情报资源；
PA ——污染文献；
EIA ——能源信息文摘；
JICST ——日本科技文献速报。

5.2. 文献、情报检索系统

在涌现了众多文献数据库的基础上，随着国际上对文献检索需求的增长，从 60 年代起迅速发展起来了文献、情报检索系统。美国有 5 个大的商业化情报检索系统，即洛克希德公司的 DIALOG 系统，系统发展公司的 ORBIT 系统，书目检索服务公司的 BRS 系统，医学图书

表 4 参加 DIANE 的联机情报检索服务中心

情报检索服务中心	国 家	情报检索服务中心	国 家
BELINDIS-CTI	比利时	DIMDI	德国
BLAISE	英国	ECHO	卢森堡
CATED	法国	ENQUIRY SERVICE	卢森堡
CIGL	比利时	EPO	荷兰
CILEA	意大利	ESAIRS	意大利
CISI	法国	FIZ TECHNIK	德国
DATACENTRALEN	丹麦	G-CAM	法国
GID	德国	INFAS	德国
INKA	德国	JRC	意大利
PERGAMON-INFDLINE	英国	SPIDEL	法国
TELESYSTEMES-EUKODIAL	法国	TELESYS TEMES-QUESTEL	法国
THERMODATA	法国		

馆的 MEDLINE 系统和纽约时报社的 NVTIB 系统。它们几乎包括了所有商业化的情报检索服务，拥有绝大多数市售的和系统自建的数据库。各需求单位只要安装终端，即可通过网络检索任何一个系统的信息。国际上著名的化学文献数据检索服务系统是 CAS。在欧洲以共同体为中心建立了欧洲直接情报存取网 DIANE (Direct Information Access Network in Europe)。在德国建有 STN 数据库服务中心。

(1) DIALOG 系统 DIALOG 是 1963 年美国洛克希德情报科学实验室建立的一个联机情报检索系统，其后又与美国国家航空宇航局 (NASA) 合作得到迅速发展。与此同时，还在欧洲为欧洲空间研究组织 (ESRO) 建立了 DIALOG 系统的一个分支。其后又扩展到了日本。

DIALOG 的信息，主要是从 40 多种语言出版的 60000 种以上的刊物中取得的，这些刊物有学术杂志、报告、会议资料、研究记述、学位论文、专刊、单行本、文献目录、专论、法律文书、手册、评论、新闻纪事、企业年度报告、通信记录、统计、经济预测指南等等。存储的信息量达 6000 万件，组成 220 个数据库，涉及理工、医学、美术、哲学、历史、经济、政治、法律、时事、新闻等多种领域。

DIALOG 系统在美国国内通过 TYMNET 和 TELENET 两个通讯网络提供服务，在国际上通过通讯卫星传递信息。当前在世界 70 多个国家与地区的 2000 多个城市，通过 2 万多个终端约有 50 万人经常使用这个系统。

(2) CAS 美国化学文摘服务社 (CAS) 几乎垄断了世界上化学方面的二次文献工作。加工处理世界上 125 个国家的 14000 种科技期刊、学会会志、研究报告、政府出版物、学会论文、会议录、专题汇编、图书和书评以及 26 个国家的专利。该化学文摘发表内容的 70% 以上选自美国以外的文献资料。据统计，CAS 目前已摘录世界上有关化学方面资料的 90%，共有标引人员 1200 人，另外还特约了 50 个国家的 2100 名行家参加工作。CAS 每年要做 35～40 万条文摘，分为 80 个类目。

(3) DIANE DIANE (Direct Information Access Network in Europe) ——欧洲直接情报存取网是欧洲共同体在 Euronet 通讯网基础上建立的联机情报检索服务组织。表 4 列出的是欧洲各国参加 DIANE 的联机情报检索服务中心。

(4) STN Service Centers 德国的 STN 数据库服务中心，其中包括有 9 个领域的数据库，如：化学、建筑、能源与环境、数学、医学与生物科学、专利与贸易市场、物理与材料学、社会科学等。在化学领域中有 25 个数据库，如：APILIT 为石油与能源工业的文献库；APIPAT 为石油与能源工业的专利库；DIOSIS 为生物学和医学的文献库；CHI 为工业中化学毒品文献库。此外还有 DECHEMA、DEQUIP 和 DETEQ 等文献数据库。

基本参考文献

1. 麻德贤，计算机与应用化学，2 (4)，315 (1985)。
2. 萨师煊，《数据库系统概论》，高等教育出版社，北京，1983 年。
3. 许禄、郭传杰，《计算机化学方法及应用》，化学工业出版社，北京，1990 年。

shuangfen A

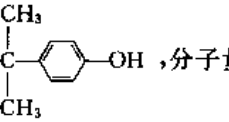
双酚A Bisphenol A

宁德生 上海市合成树脂研究所

1. **概述** …… 1065
2. **物理性质** …… 1066
3. **化学性质** …… 1066
3.1. 酸性 …… 1066
3.2. 热裂解 …… 1066
3.3. 氢化作用 …… 1066
3.4. 偶合反应 …… 1067
3.5. 亚硝基化反应 …… 1067
3.6. 烷基取代反应 …… 1067
3.7. 引进烯丙基 …… 1067
3.8. 卤化反应 …… 1067
3.9. 硝化反应 …… 1067
3.10. 羧化作用 …… 1068
3.11. 与丙酮缩合 …… 1068
3.12. 与甲醛缩合 …… 1068
3.13. 醚化反应 …… 1068
3.14. 酯化反应 …… 1069
4. **生产方法** …… 1069
4.1. 反应机理 …… 1069
4.2. 硫酸法合成双酚A …… 1073
4.2.1. 工艺条件 …… 1073
4.2.2. 工艺流程 …… 1073
4.3. 盐酸或无水氯化氢法合成双酚A …… 1074
4.3.1. 壳牌开发公司法 …… 1074
4.3.2. 虎克法 …… 1075
4.3.3. 普洛基尔法 …… 1075
4.4. 离子交换树脂法合成双酚A …… 1076
4.4.1. 阳离子交换树脂的结构、性质及活化 …… 1076
4.4.2. 工艺流程 …… 1077
4.5. 双酚A精制 …… 1077
4.5.1. 和苯酚形成结晶加合物的方法 …… 1078
4.5.2. 碱-酸再沉淀精制法 …… 1078
4.5.3. 用有机溶剂萃取杂质 …… 1078
4.5.4. 重结晶法 …… 1079
4.5.5. 蒸馏精制法 …… 1080
4.6. 副产物处理方法 …… 1080
4.7. 造粒和包装 …… 1081
4.8. 原料规格及消耗定额 …… 1081
5. **产品规格与分析方法** …… 1081
5.1. 产品规格 …… 1081
5.2. 分析方法 …… 1082
5.2.1. 熔融色度测定 …… 1082
5.2.2. 苯酚含量测定 …… 1082
5.2.3. 气相色谱法 …… 1082
5.2.4. 薄层色谱法 …… 1082
6. **毒性与环境保护** …… 1083
7. **产量** …… 1083
8. **用途** …… 1083
参考文献 …… 1084

1. 概 述

双酚A(bisphenol A)[80-05-7],又称2,2-双(4′-羟苯基)-丙烷,二羟(基)苯基丙烷,实验式为$C_{15}H_{16}O_2$,结构式为:



,分子量228.29。

狄安宁(Dianin)[1]在1891年首次以苯酚和丙酮在酸性催化剂存在下缩合得到双酚A。1923年,德国Kurt Albert化工厂首先实现了双酚A的工业生产,规模只有1~10 t/月[2]。自50年代初环氧树脂获得工业化应用后,双酚A的发展极其迅速,主要用作生产环氧树脂和聚碳酸酯的原料,在塑料、油漆、国防科技上都获得广泛应用,至1991年全世界总产量已达800kt。

工业上一般使用氯化氢、盐酸、硫酸和强酸性阳离子交换树脂等催化剂生产双酚A。氯化氢和盐酸法是主要

生产方法，产量最大，其主要缺点是腐蚀性强，对制备容器和管道要求极高的耐腐蚀材料。硫酸法生产的双酚 A 质量差，单耗高，三废严重。离子交换树脂法具有对设备无腐蚀，产品易与催化剂分离，三废少等优点，引起各国的注意。

2. 物理性质

双酚 A 系白色晶体，一些物理常数如下：

密度(160℃)，g/cm³	1.2
表观密度，g/cm³	0.43
熔点[3]，℃	157
沸点[3](0.6665kPa)，℃	224.2
燃烧热，kJ/mol(kcal/mol)	7853.8(1877.1)[4]
	7816.5(1868.2)[5]
生成热[5]，kJ/mol(kcal/mol)	369.0(88.2)

在双酚 A 的红外光谱(图 1 和图 2)中[6,7]，3300cm^{-1} 处是 OH 价键振动谱；1600～1500cm^{-1}为芳环上 C C 价键振动特征带；1600，1100～1000 及 900～700cm^{-1}处的双峰是二苯基的特征谱带；1175cm^{-1}是异丙基的特征峰。

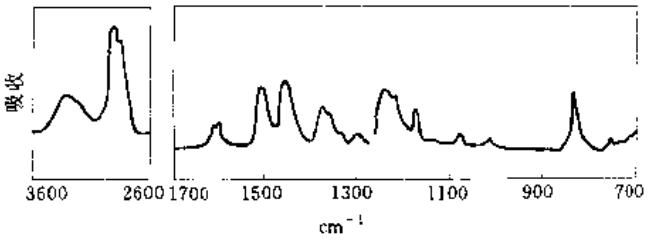


图 1 双酚 A 红外光谱

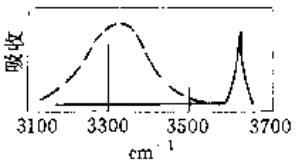


图 2 双酚 A 振动光谱[13]
——双酚 A CCl_4 溶液
……固体双酚 A

文献 [8，9] 还报道了双酚 A 的紫外光谱（图 3）。

双酚 A 溶解于乙醇、乙醚、无水醋酸，在冷水中溶解度很低（重量比为 1∶2820），在沸水中微溶（重量比为 1∶130）。

双酚 A 能与各种无机物及有机物（如苯酚、异丙醇、

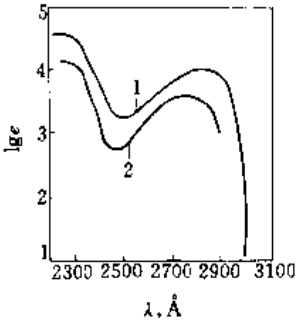


图 3 双酚 A 紫外光谱
1——乙醇溶液中；
2——0.01 mol/L HCl 稀释的乙醇溶液中

氨、胺类）形成组分通常为等摩尔比的结晶加合物[10～14]。这些加合物很不稳定，不论是水洗还是在常压、真空或通惰性气体情况下加热，均可能引起分解。

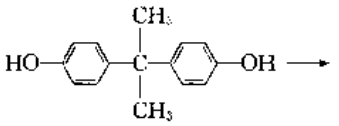
3. 化学性质

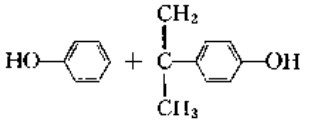
3.1. 酸 性

双酚 A 呈弱酸性，易溶于稀碱并生成相应的金属盐类（如双酚钠化合物）。甚至用碳酸那样很弱的酸进行酸化，就可以使双酚 A 从同类衍生物溶液里沉淀出来，用电位滴定证明其酸性较苯酚、烷基酚强[15]。

3.2. 热裂解

布朗 (Braun)[16]认为双酚 A 分解先生成苯酚和烯烃基酚。

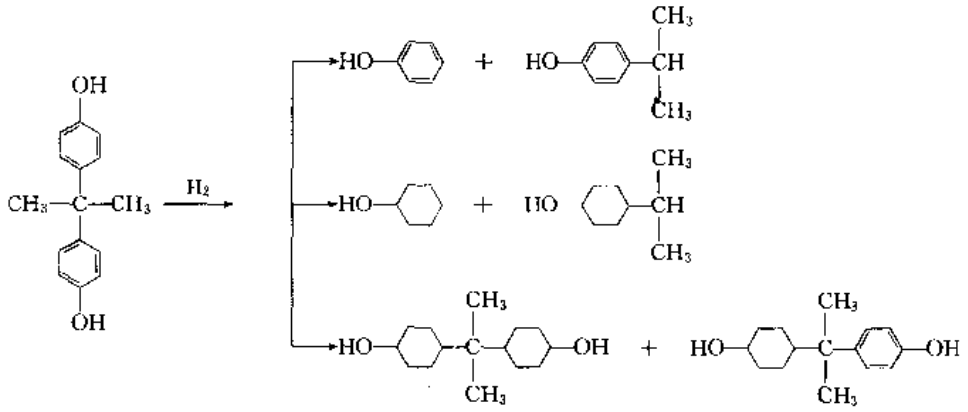




有酸性或碱性催化剂存在时，双酚 A 的分解温度降低。裂解的主要产物是苯酚和对异丙烯基酚。

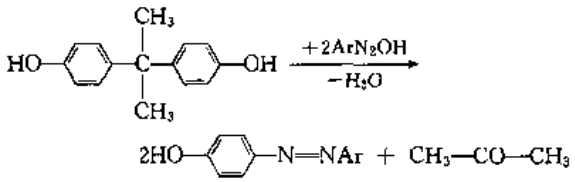
3.3. 氢化作用

双酚 A 氢化反应得到的产物取决于催化剂和反应条件。双酚 A 的氢化反应按三个途径进行：分子裂解成苯酚及对异丙基苯酚；分子裂解成环己醇和对异丙基环己醇；分子不裂解而生成 2,2-双（4′-羟环己基）丙烷和 2-(4′-羟环己基)-2-(4′-羟苯基)丙烷。



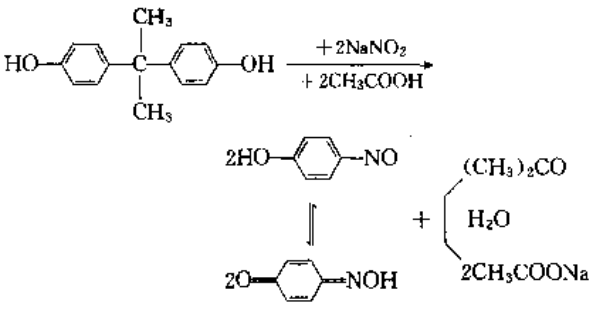
3.4. 偶合反应

酚类与重氮盐发生偶合反应生成偶氮化合物，反应通常在中性或弱碱性介质中进行，生成对应的对羟基苯偶氮化合物和丙酮。据报道[17,18]，反应是在羟苯基与脂肪链上季碳原子之间连结键断开之下进行的：



3.5. 亚硝基化反应

每摩尔双酚 A 于低温下在醋酸介质中加入 2mol 亚硝酸钠进行亚硝基化反应生成对苯醌肟[18]。该反应与偶合反应相同，羟苯基与季碳原子的键断开，除生成对苯醌肟外，还生成丙酮和水：



3.6. 烷基取代反应

双酚 A 能在苯环上按弗里德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）反应进行烷基取代，即在氯化铝存在下与烷基卤化物作用[19,20]。双酚 A 烷基衍生物从反应体系中分离的方法已有报道[19]。

3.7. 引进烯丙基

双酚 A 分子上烯丙基的引入是利用克莱森（Claisen）重排作用[21]，即由于在不饱和酚醚上烯丙基的移动发生重排，结果形成 C-烯丙基衍生物。因此，在所有提到的烯丙基化方法中[22,23]，开始都得到双酚 A 烯丙醚，即 2，2-双-（4′-烯丙基羟苯基）-丙烷，然后重排生成 2，2-双-（3′-烯丙基-4′-羟苯基）-丙烷，通常称二烯丙基双酚 A。

3.8. 卤化反应

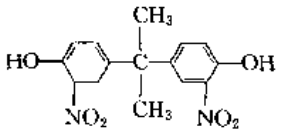
曾经制得含 2～10 个卤原子的多种双酚 A 卤化物。为了得到二氯取代双酚 A，曾用磺酰氯作卤化剂[24]。酚与磺酰氯的作用比与游离氯的作用活性低，所以采用分段氯化，得到氯化不完全的产物。氯化条件是，在四氯化碳溶液中，需以巯基乙酸，甲硫醇等为催化剂，硫化物的作用是从磺酰氯那里传递氯给双酚 A。

合成四溴双酚 A 时，也用有机溶剂。采用乙醇作介质并加入适量的水。在溴与双酚 A 摩尔比从 4∶1 到 4.5∶1，温度为 25℃的反应条件下，可以得到好的结果[25,26]。温度和摩尔比不宜太高，否则将导致氧化，使产品质量下降。要使溴化反应进行完全，在向反应器加完溴以后，将反应物料逐渐升温至 50～80℃，反应 30min，收率达 96%，且得到的四溴双酚 A 纯度较高[25]。

用双酚 A 卤化衍生物合成的聚合物具有极可贵的自熄性能。由双酚 A 的四溴或四氯衍生物能合成自熄性的环氧树脂[27]和聚碳酸酯[28～30]。

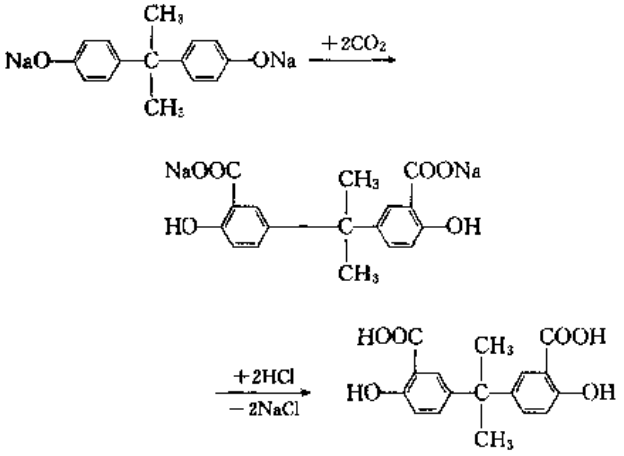
3.9. 硝化反应

双酚 A 与硝酸（摩尔比 1∶4）于 10～15℃有 AgOH 存在时，能够反应生成二硝基双酚 A[31]：



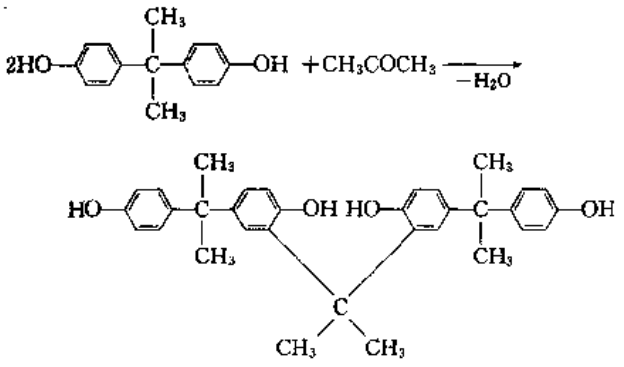
3.10. 羧化作用

双酚 A 二羧化合物可以按科尔伯（Kolbe）反应生成，即用双酚 A 的双钠化合物（或双酚 A）在碱性介质中与二氧化碳作用：



3.11. 与丙酮缩合

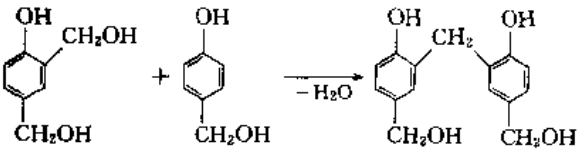
双酚 A 与丙酮缩合生成聚酚[32,33]。



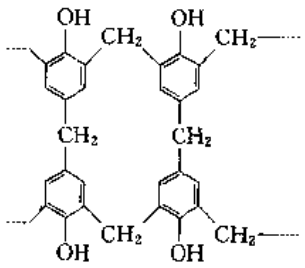
反应需用酸性缩合催化剂（BF_3、H_2SO_4、HF 等），温度控制在 35℃[32]。如采用 98%硫酸按上述条件反应的话，缩合催化剂与双酚 A 的摩尔比为 2∶1，反应 79h 结束。产物熔点为 188℃。

3.12. 与甲醛缩合

酚与过量甲醛在碱性介质中缩合能够生成甲阶酚醛树脂[34]。在过程第一阶段形成的酚醇，相互作用生成二羟基二苯基甲烷的羟甲基衍生物。

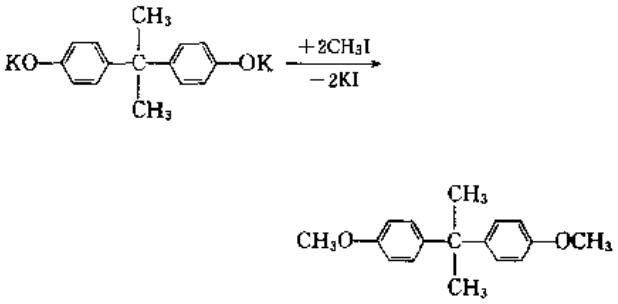


再继续缩合生成具有线型结构的树脂状产物（有时呈现分支状结构）。由于邻位和对位有羟甲基存在，这种甲阶酚醛树脂在加热或引入酸性催化剂时要发生固化，放出水而形成空间网状结构。

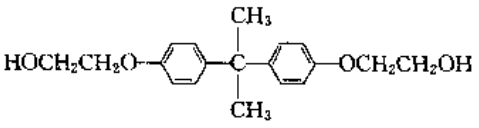


3.13. 醚化反应

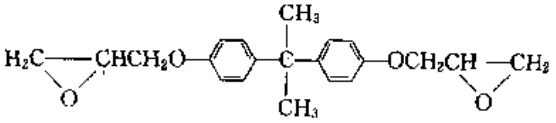
（1）双酚 A 与脂肪醇所形成的醚　在碱溶液或醇-碱溶液中，在加热下双酚 A 与烷基卤化物相反应得到。例如，将双酚 A 的氢氧化钾甲醇溶液和碘甲烷混合，共沸 10h 得到双（*O*-甲基）双酚 A[1]，蒸去甲醇，水洗，用 $CaCl_2$ 干燥后蒸馏。所得粗产物再用热乙醇重结晶，最后用乙醚再次重结晶。



（2）双酚 A 羟烷基醚　双酚 A 能够与烯烃氧化物反应生成对应的羟烷基醚[35,36]，结构式如下：



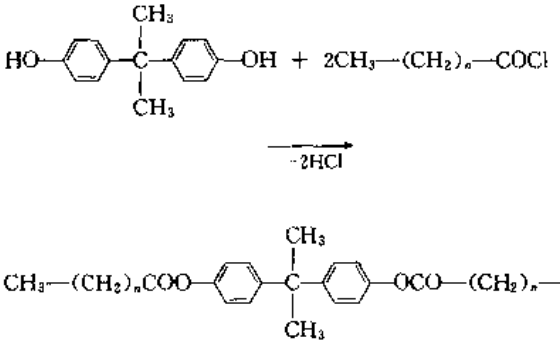
（3）双酚 A 缩水甘油醚　环氧聚合物、环氧氯丙烷或双环氧化合物与二元酚（包括双酚 A）进行缩合反应能够得到相应的醚。文献［37，38］报道了合成双酚 A 二环氧甘油醚的方法。结构式如下：



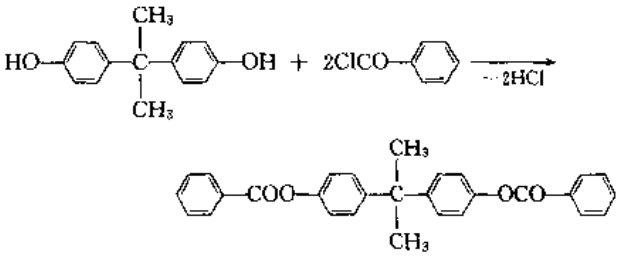
3.14.　酯化反应

双酚 A 不能直接用羧酸酯化，但它可以在碱性介质或吡啶溶液中与羧酸酐或其酰基卤化物作用制得双酚 A 酯。

（1）双酚 A 脂肪羧酸酯　据文献［39］报道，双酚 A 与脂肪族酰氯加热可以得到双酚 A 脂肪酸酯。



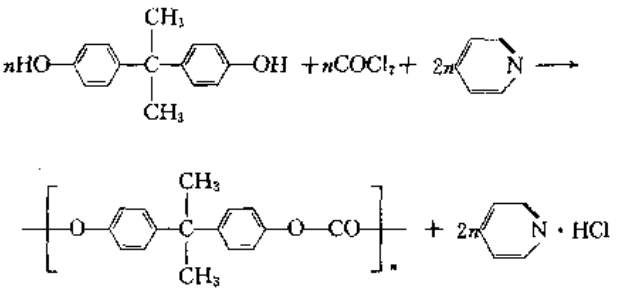
（2）双酚 A 芳族一元酸酯　加热下双酚 A 能与过量的苯甲酰氯反应，生成二苯酰衍生物[1]。



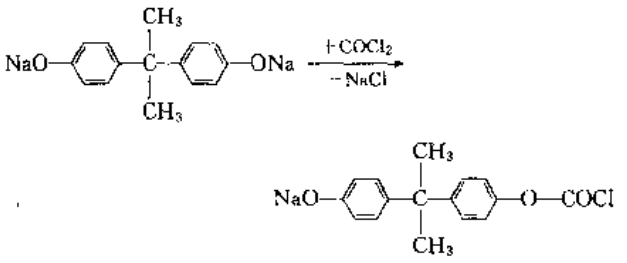
该产物很难溶于热醇而析出针状晶体（熔点 153.5℃）。通常利用这一特殊反应来鉴定双酚 A。

（3）双酚 A 聚碳酸酯　双酚 A 和光气生成聚碳酸酯的反应是在吡啶介质中进行的；或者以双酚 A 碱金属盐的水溶液与光气溶液进行界面缩聚反应生成聚碳酸酯。

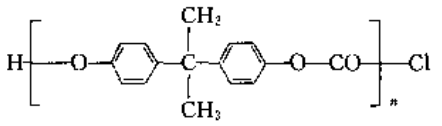
在吡啶介质中进行的光气反应可以用下列反应式表示[40]。



另一种合成聚碳酸酯的界面缩聚法，是光气与碱金属酚盐反应，先生成氯甲酸单酯：



然后形成带氯碳酸端基的低分子量聚碳酸酯：

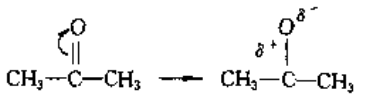


此低分子量聚碳酸酯进一步与双酚 A 碱金属衍生物反应，生成高分子量聚碳酸酯。

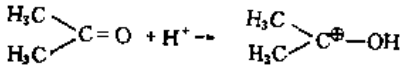
4.　生产方法

4.1.　反应机理

Braun，竹中等人提出了在强酸存在下苯酚丙酮缩合生成双酚 A 的反应机理[41,42]。丙酮是很活泼的羰基化合物，碳氧之间的双键由于氧的诱导效应，使氧略带负电性，而碳略带正电性。在极性试剂影响下，碳氧键的极性增强，双键中的 π 电子更加偏向于氧，即所谓极化。

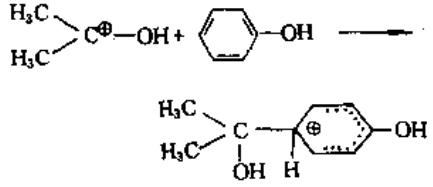


所以在水存在下，丙酮首先与质子作用，生成阳碳离子。



(1)

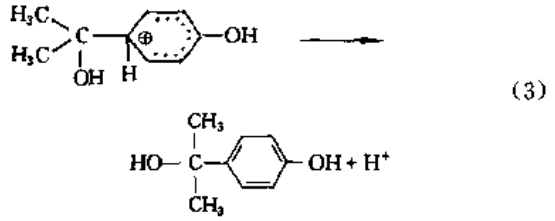
此阳碳离子与有邻、对位定位效应的苯酚加成。



(2)

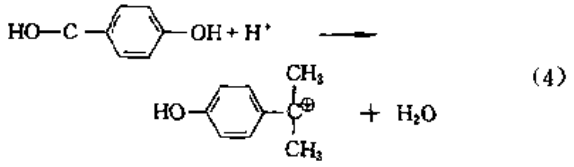
由于阳碳离子碳的亲电效应，夺取了与之相连氢原子的 σ 电子，使 H 解离，生成中间产物 2-（对羟苯基）-2-丙

醇与 H^+：



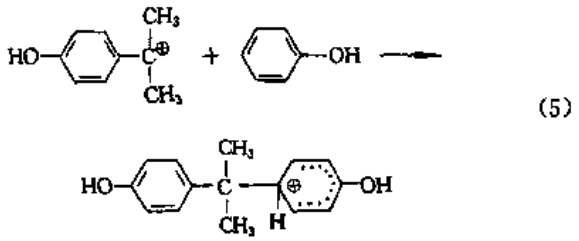
(3)

在酸性介质中，它立刻与 H^+ 脱水生成新的阳碳离子：



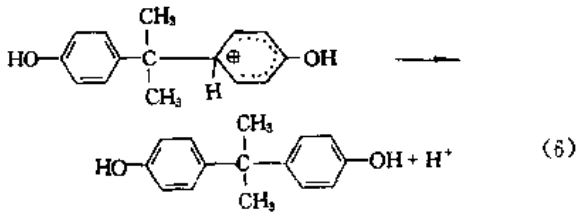
(4)

这个阳碳离子——质子化的异丙烯基苯酚，迅速与另外苯酚分子在对位进行加成：



(5)

与第（3）步类似，它解离出一个 H^+，成为双酚 A：

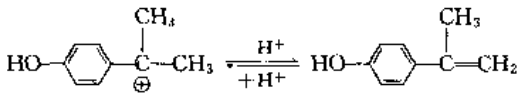


(6)

主要副反应：

合成双酚 A 时有许多副产物生成，除去双酚 A 的异构体即 2,4′-双酚 A 和 2,2′-双酚 A 外，还有对异丙基苯酚，对异丙烯基苯酚，色满，三酚以及其他化合物。副产物中 2,4′-双酚 A 量最大，占 50%以上，色满次之，其余每种杂质一般均不到 10%。这些副产物的结构式及主要物理性质见表 1。

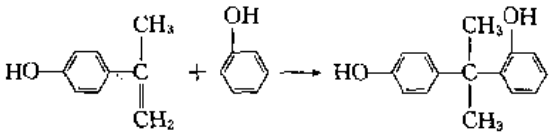
前已提及，在合成双酚 A 过程中有质子化的对异丙烯基苯酚生成，它可依前述方式与另一些物质反应生成几种杂质。为叙述方便起见，我们以对异丙烯基苯酚代之，事实上，质子化的对异丙基苯酚很容易失去 H^+ 而成为异丙烯基苯酚。



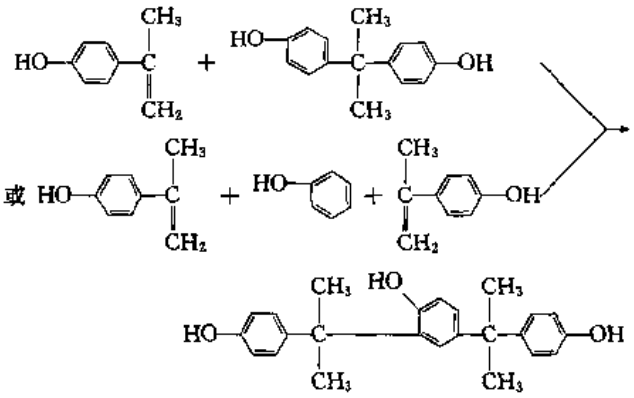
在丙酮与苯酚反应时除生成对异丙烯基苯酚，也生成邻异丙烯基苯酚，尽管在苯酚邻位上发生反应较对位困难；此外丙酮缩合生成亚异丙基丙酮。这三种物质进一步与苯酚、双酚 A 或者相互作用生成如下各种杂质。

（1）由对异丙烯基苯酚衍生的杂质有

a. 加到苯酚的邻位，生成 2,4′-双酚 A。



b. 加在双酚 A 邻位上，或两分子对异丙烯基苯酚分别加到同一苯酚分子的邻、对位上，都生成三酚 I。



c. 二聚成 1,3,3-三甲基-1-(对羟苯基）茚满。

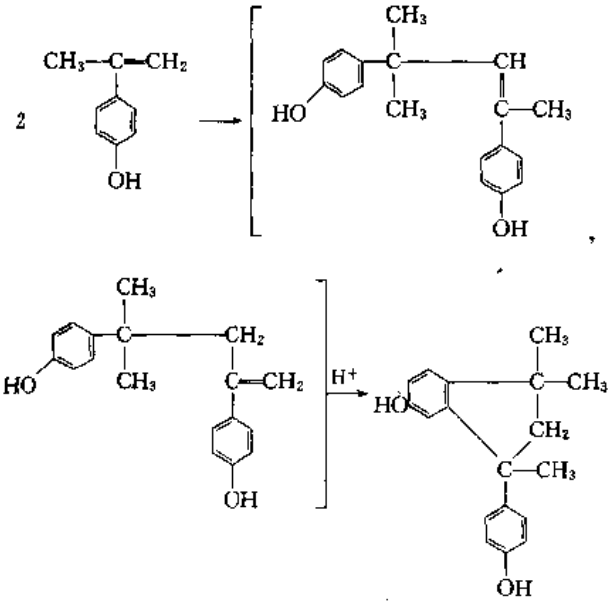
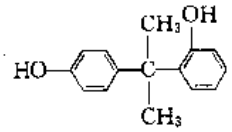
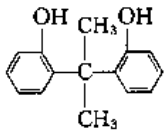
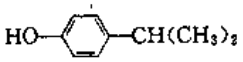
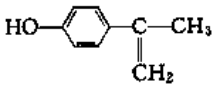
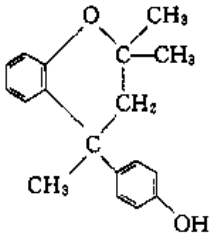
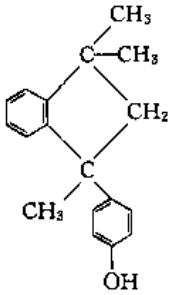
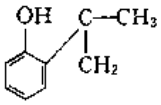
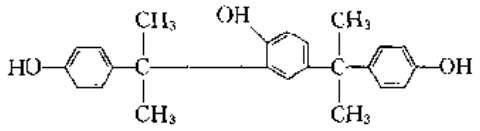
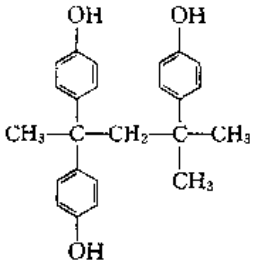


表 1　副产物的结构式及主要物理性质

名称及结构式	外观	熔点，℃	沸点，℃ (kPa)
 2,4′-双酚 A	白色结晶	109	170 (0.0332)
 2,2′-双酚 A	白色结晶	121～122	
 对异丙基苯酚		62.6	121～122 (2.66)
 对异丙烯基苯酚	褐色结晶	83～84	120 (1.33) 125～145 (2.66)
 2,2,4-三甲基-4-(对羟苯基)色满，又称二聚体 (codimer)，色满 I	白色结晶	156 158	165～170 (0.033)
 1,3,3-三甲基-1-(对羟苯基)茚满	易脆性树脂		250～270 (1.86)
 邻异丙烯基苯酚	白色油状液体		9 (0.053)
$(CH_3)_2C{=}CH{-}COCH_3$ 亚异丙基丙酮	无色液体		−59
$(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH{=}C(CH_3)_2$ 双亚异丙基丙酮			

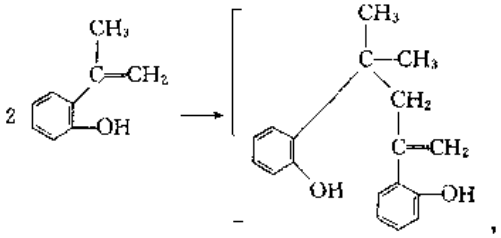
续表

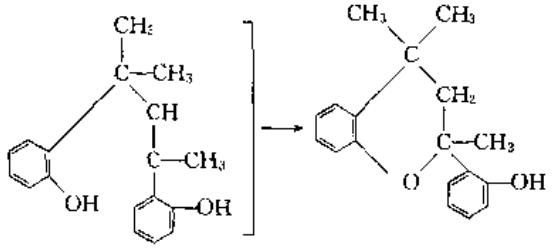
名 称 及 结 构 式	外 观	熔点,℃	沸点,℃ (kPa)
 2,4-双(2,2-二甲基-对羟苯基)苯酚(又称三酚 I)		193	240～245 (0.0332)
 2,2,4-三(对羟苯基)-4-甲基戊烷(又称三酚 II)			

(2) 邻异丙烯基苯酚衍生物

a. 加到苯酚邻位生成 2,2′-双酚 A，加到苯酚对位生成 2,4′-双酚 A。

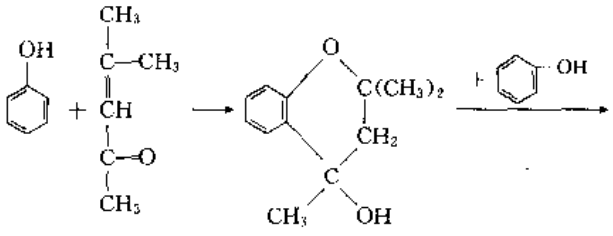
b. 二聚成为色满 II，即 2,4,4-三甲基-2-(邻羟苯基)色满。

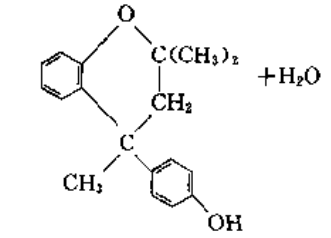




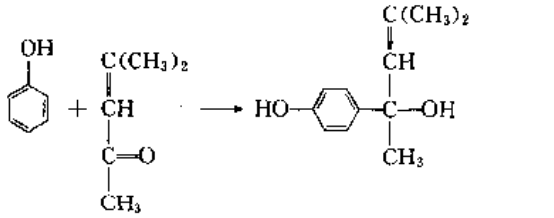
(3) 亚异丙基丙酮衍生物

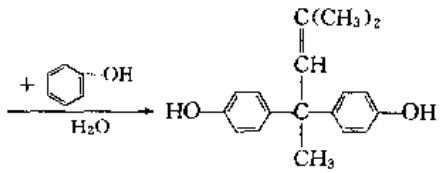
a. 一分子亚异丙基丙酮与二分子苯酚反应生成色满 I，即 2,2,4-三甲基-4-(对羟基苯) 色满。

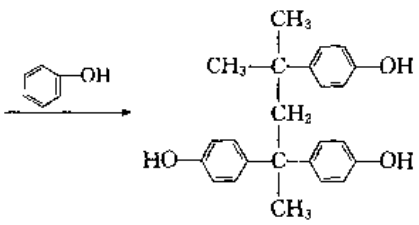




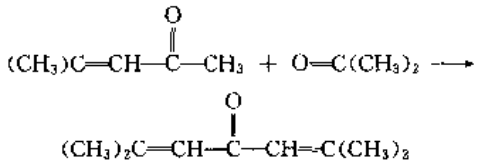
b. 与三分子苯酚反应生成三酚 II。







c. 与丙酮反应生成双亚异丙基丙酮。



除上述反应外，尚有以树脂和焦油形式的高度缩合产物。

4.2. 硫酸法合成双酚 A

4.2.1. 工艺条件

硫酸是苯酚与丙酮的活性缩合剂，为了得到双酚 A 的收率高，最好使用 75%～80%的硫酸。酸的浓度低于 60%时，几乎不发生反应；酸的浓度超过 80%时，不但反应难于控制，而且易于磺化，甚至生成树脂状物质。硫酸与苯酚的重量比是 4～6。为提高双酚 A 收率常加入助催化剂，它能够显著加速反应，如用巯基乙酸[43]收率为 80%；用硫化氢[44]收率为 86.7%；用乙硫醇收率为 73%。苯酚与丙酮的摩尔比为 2∶(1～1.2)。反应温度控制在 35～40℃，反应温度高，虽然反应速度快，但易产生磺化物，使收率下降，温度低，反应物粘稠，搅拌困难，不利于反应。通常加入适量的有机溶剂如甲苯、氯苯，防止生成的双酚 A 结块及控制反应速度，其用量为苯酚量的 5%。

4.2.2. 工艺流程

双酚 A 的合成以及从反应物料中将其分离和纯化的工艺流程如图 4 所示。苯酚和丙酮在带搅拌及水冷夹套的搪瓷反应器 1 内进行缩合反应，必须充分地搅拌，如加强搅拌和选择合适的搅拌器，双酚 A 收率可以提高。通常采用锚式搅拌器，转速 70r/min。连续生产时，常采用带螺旋状搅拌器的水平式反应器。

反应完毕，将废酸和双酚 A 的浆体冷却到 20～25℃，流入收集器 2，再用泵 5 打入衬胶真空转鼓过滤器 3 内。双酚 A 滤饼中含有 30%～40%酸（按一水化合物计算）及 6%～7%苯酚，于 35～40℃经专用漏斗加净化水洗去酸和苯酚后，送入具搅拌装置的搪瓷打浆釜 4，将釜 4 形成的浆体抽入第二个真空转鼓过滤器进行分离除去洗涤水。打浆和过滤反复多次以除去大部分酸。为了减少洗涤水的用量可以把最后几个阶段用过的洗涤水作为第一和第二阶段的洗涤用水。

从最后的过滤器出来的双酚 A 滤饼含酸量不超过 6%，苯酚约 1.5%，含湿量达 40%。残存的酸可以在粗双酚 A 重结晶阶段经中和除去。也可以用水将这些杂质洗掉，但这样就会大大增加需要进行净化处理的废水量。从最末一个过滤器出来的洗好的双酚 A 滤饼用传送带 11 输入带锚式搅拌、蒸汽加热夹套和回流冷凝器的搪瓷釜溶解器 6。溶解器内预先加入 0.5%～3%碳酸钠或氢

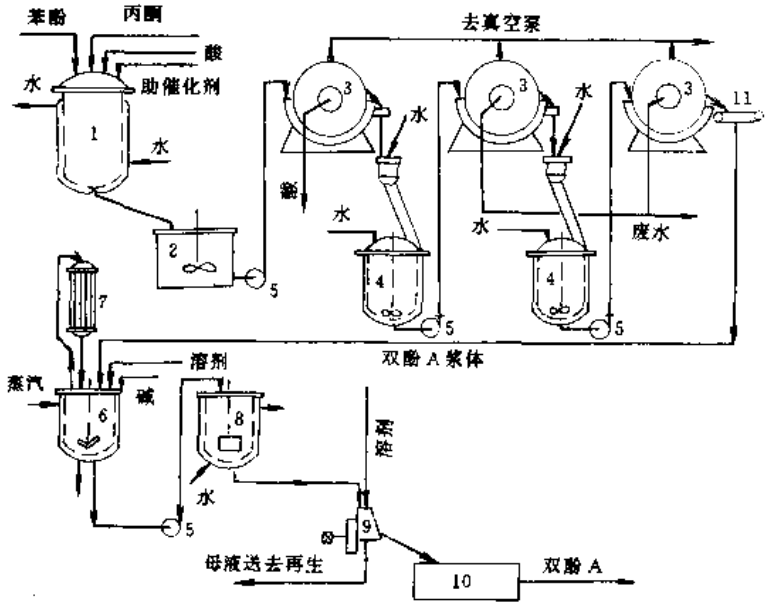


图 4　硫酸法合成双酚 A 以及从反应物料中分离双酚 A 的工艺流程

1—反应器；2—收集器；3—真空过滤器；4—打浆釜；5—泵；6—搪瓷釜溶解器；7—冷凝器；8—结晶器；9—离心机；10—干燥器；11—传送带

氧化钠。

将溶解器 6 内的物料在 50℃下搅拌 30～60min，使 pH 达到 5～6。如果搅拌完毕，pH 小于此值，应补加相应量的碱溶液。如果悬浮体呈现碱性，就要在搅拌下向溶解器 6 内加一定量的酸，酸化双酚 A 浆体。此后再加氯苯或其他溶剂。逐渐升温至 80～88℃，保持 1h。溶解时溶剂和水的蒸汽在冷凝器 7 冷凝下来重新流入溶解器。再次检测介质的 pH 值。物料溶解完毕静置后分成两层：有机层含溶剂、双酚 A、副产物和苯酚；无机层为含有硫酸钠和苯酚的水。

在低于 85～88℃时过滤下来的热溶液用泵 5 送入结晶器 8（带夹套和框式搅拌器的搪瓷釜）。结晶分两段进行（图上只示出一段）：第一段结晶，温度从 85～88℃降至 40℃；第二段结晶，从 40℃降到 20～25℃。在结晶过程中，仔细控制冷却速度对于生成大小最适宜的晶体具有重要意义。结晶完毕，在不断地搅拌下从装置 8 将悬浮体放入离心机 9。然后用冷的纯净溶剂洗涤晶体，在低于 90℃下进行干燥。离心后的母液送去再生。

硫酸法生产的双酚 A 质量较差，产生大量的含酚废水和被各种有机杂质污染的废硫酸，限制了它的发展。

4.3. 盐酸或无水氯化氢法合成双酚 A

盐酸法或无水氯化氢法是工业上生产双酚 A 的主要方法。早在 50 年代，美国就采用氯化氢作催化剂，有机硫化物（硫基羧酸、硫醇）及硫化氢为助催化剂进行间歇法生产双酚 A[45]。合成条件是：在有搅拌器的搪瓷反应器中，苯酚与丙酮的摩尔比从 3∶1 到 4∶1，反应温度为 30～40℃，反应时间为 8～12h。反应将结束时，向反应器内注水，补加石灰中和生成的盐酸。在减压下蒸出苯酚和水。蒸馏将结束时，把温度提高到 150℃，将蒸汽通过熔融物以除掉硫化物。接着在专用的装置内用大量水冷却，沉淀双酚 A，过滤后进行干燥得浅黄色粉状物。粗产品产率以丙酮计为 98%，欲得精制品可用溶剂结晶提纯。当时按该法或类似的方法生产双酚 A 的有道化学公司，孟山都化学公司和壳牌开发公司[46,47]。

后来，壳牌开发公司（Shell Development Co.）及虎克化学公司（Hooker Chemical Co.）分别提出了各有特色的流程，双酚 A 生产由间歇法转为连续法，遂使氯化氢法生产双酚 A 迈入新的阶段[48]。

4.3.1. 壳牌开发公司法[49,50]

该方法分两段加丙酮进行合成为其特点。虽然总投料中苯酚与丙酮摩尔比为 10∶1，然而由于在两段各投入半量丙酮，从而提高了各段中苯酚与丙酮摩尔比，有利于反应进行，也可使第一阶段反应在较低温度下进行缩合而不必担心物料结晶化。其流程如图 5 所示。

将苯酚、丙酮和助催化剂混合后送入第一段搪瓷反应器 2，由器底通催化剂——氯化氢。然后将混合物送入第二反应器 3，同时将其余的丙酮一起加入。在每一段混合物停留的时间应考虑到使丙酮全部转化（用氯化氢和甲硫醇时，大约为 0.5h）。

得到的产物送入精馏分离系统。在第一个精馏塔 4 蒸出轻馏分，其中含有甲硫醇，氯化氢，水分及部分苯酚。从塔底放出双酚 A、副产物和苯酚。将此混合物在热交换器中加热，再送入精馏塔 6 蒸出苯酚。从上端出来的苯酚蒸气在冷凝器冷凝后进入收集器 8，再用泵送入新鲜苯

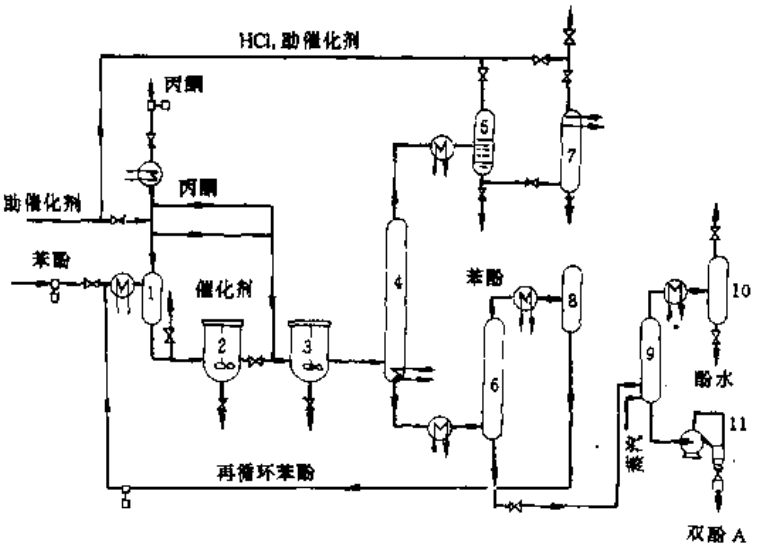


图 5 美国壳牌开发公司生产双酚 A 的工艺流程

1－混合器；2，3—反应器；4，6，7，9—精馏塔；5，8，10—收集器；11--转筒

酚供料线路。从精馏塔 6 底出来的双酚 A 进入精馏塔 9，用直接蒸汽馏出痕量苯酚。接着双酚 A 进入转筒 11 造粒后包装。从精馏塔 4 蒸出的轻馏分冷凝后收集在装置 5 内。这里得到的冷凝液（由苯酚，氯化氢和水组成）被送入精馏塔 7；而未被冷凝的氯化氢和甲硫醇蒸气返回合成。在精馏塔 7 蒸出甲硫醇和气态氯化氢，从塔釜放出含有苯酚、水和盐酸的液体。

此工艺为美国一些公司采用[51,52]。

4.3.2. 虎克法

美国虎克化学公司的学者在 50 至 60 年代就对双酚 A 制造进行了广泛和深入的研究，并取得一系列专利，概括起来有以下几方面[53,54]。

(1) 双酚 A 生产时不可避免地有副产物伴生 (10%～20%)，副产物严重影响产品的质量。将副产物回收并返回反应器，系统中杂质含量达一定浓度后即不再增高。这可能是由于杂质与双酚 A 在反应体系内达到平衡，从而抑制新杂质的生成；或者是杂质发生异构化，或者杂质与物料反应生成了双酚 A。因此，分出副产物并返回反应系统，是保证产品质量和提高收率的必要措施。

(2) 提纯双酚 A 可用蒸馏法。缩合液减压蒸出氯化氢、水、苯酚后，剩留物易于用真空蒸馏除去低沸点杂质 (如苯酚、异丙烯基苯酚、异丙基苯酚等)，高沸点杂质，有色物及痕量金属。然而双酚 A 在蒸馏时有少量分解，并且某些有色物与双酚 A 沸点较为接近，因此，用简单蒸馏方法不能达到完全提纯的目的，但可再用溶剂萃取或结晶法除去最后的杂质。

(3) 找到了萃取用的溶剂和用结晶法精制双酚 A 的溶剂及实施方法。

虎克公司在上述工作的基础上，美国和日本提出了连续法生产高纯度双酚 A 的工艺流程[55,56]，如图 6 所示。

将苯酚和丙酮装入搅拌的搪瓷反应器 1(图中仅标出一个)，用氯化氢气体饱和，进行合成双酚 A 反应。反应产物送入精馏塔 2，蒸出氯化氢，水及部分苯酚。馏出液在分离器 3 进行分层。上层有机层重新送入精馏塔 2，而下层水层送入装置 4 进行氯化氢分离。后者返回合成，同时将稀盐酸从系统内排出。

从精馏塔 2 釜内出来的双酚 A，副产物及苯酚进入精馏塔 7，从中蒸出的苯酚返回反应器。该流程与上述流程有所不同。上述流程是在汽提残存的苯酚后，双酚 A 即可造粒作为成品或是再用溶剂重结晶提纯。但按照该流程得到的双酚 A 要用蒸馏法进行提纯。

在精馏塔 8 蒸出与双酚 A 沸点较为接近的杂质 (主要是 2,4'-双酚 A 及色满)，将它们返回合成。从精馏塔 8 底部出来的产物送入精馏塔 9。在这里双酚 A 与高沸点杂质进行蒸馏分离。蒸馏后剩下的杂质从塔釜排出，而

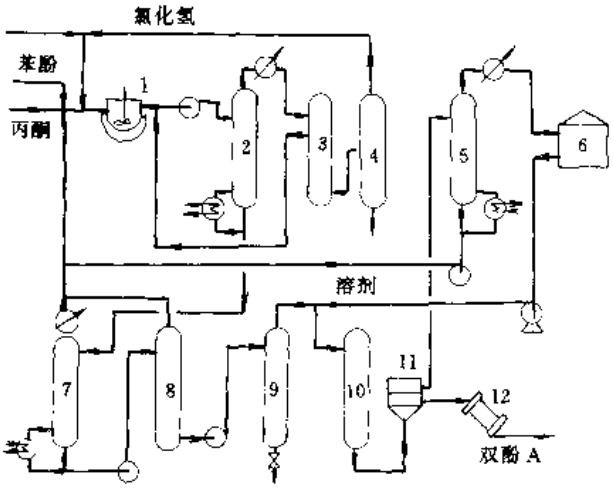


图 6　美国和日本按照虎克化学公司的方法生产双酚 A 的工艺流程

1—反应器；2，4，5，7，8，9—精馏塔；3—分离器；6—收集器；10—结晶器；11—离心机；12—干燥器

馏出液 (双酚 A) 在结晶器 10 用有机溶剂于加压下进行重结晶纯化。双酚 A 晶体在离心机 11 分离后于装置 12 干燥。溶剂在装置 5 内经过再生后被送入收集器 6，然后再返回双酚 A 重结晶工段。

虎克法的主要优点是收率高 (因副产物循环)，产品质量优异 (蒸馏与溶剂精制相结合) 适于各种用途。

美国、日本、荷兰均有采用虎克法进行生产的厂家。

4.3.3. 普洛基尔法[57,58]

法国普洛基尔公司 (Progil) 是最早进行大规模生产双酚 A 的厂家。工艺上的特点是反应温度低 (25～30℃) 和有水存在下进行合成 (为反应物料重的 3%～10%，最好 4%～6%)。水能改善产品的质量，并能使析出双酚 A-苯酚加合物结晶的温度降低，苯酚与丙酮摩尔比不低于 6，最好 (8～15)∶1，由于苯酚大大过量和有水存在，在反应和输送反应生成物时不会发生困难。

由于反应温度低也不用助催化剂，所以反应进行得很慢，要全部转化必须得用 20～24h。因此要在几个串联的反应器中进行合成 (图 7)。反应器是有搅拌的搪瓷装置。从供料槽 2 出来的返回苯酚和新鲜苯酚在混合器 4 中与供料槽 3 供给的水混合后送入反应器 5。再从供料槽 1 将丙酮加入。反应器内的混合物用氯化氢饱和。氯化氢是经由直插反应器底部的管道通入的。未被吸收的氯化氢从反应器上面的专用管道出来。液体混合物从一个反应器流到另一个反应器，然后还要于反应温度下保存在贮槽 8 内。

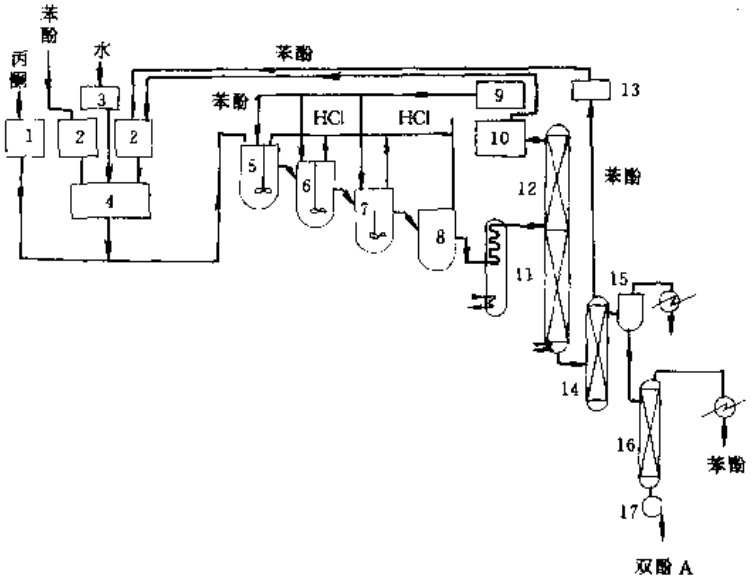


图 7 法国普罗吉公司生产双酚 A 方法的工艺流程

1，2，3—供料槽；4—混合器；5，6，7—反应器；8—贮槽；9，10—HCl 和苯酚再生装置；11—加热器；12，14，16—精馏塔；13—收集器；15—分离器；17—转筒

将在苯酚和盐酸中形成的双酚 A 悬浮体从贮槽 8 在短时间内通过蛇形管加热器 11 进入精馏塔 12。在釜内温度 110～120℃和余压 3.99～6.65kPa 条件下蒸出水分、HCl 和大量苯酚。这些物质的混合物从精馏塔顶部馏出，进入装置 10 和 9 再生苯酚和氯化氢。再生的苯酚返回供料槽 2，再生的氯化氢送至反应器。从精馏塔 12 釜底出来的带苯酚的双酚 A 送入精馏塔 14。在釜内温度 160℃和余压 3.99kPa 条件下蒸出剩余的苯酚返回循环使用，而双酚 A 进入分离器 15，然后送入精馏塔 16，再于 160～170℃汽提残存的苯酚。这样，从精馏塔 16 出来的双酚 A 产品苯酚含量低于 0.04%，最后在转筒 17 进行造粒。

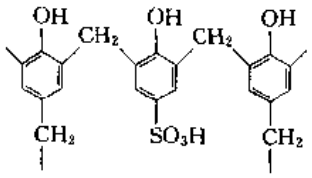
4.4. 离子交换树脂法合成双酚 A

用不溶性强酸性离子交换树脂代替无机酸，作为苯酚丙酮合成双酚 A 的催化剂[59]，其突出优点在于催化剂与反应物易于分离，简化了工艺流程，不产生含酸含酚污水，不腐蚀设备，大大改善了废污染。

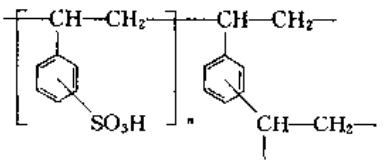
4.4.1. 阳离子交换树脂的结构、性质及活化

(1) 阳离子交换树脂的结构、性质 常用的强酸性阳离子交换树脂有磺酸基苯乙烯-二乙烯苯共聚物，磺酸基交联苯乙烯聚合物，酚醛磺酸树脂等。

阳离子交换树脂 KY-1、Dowex 30 或 Amberlite IR-100 是用苯酚和发烟硫酸（或硫酸）磺化反应所得的对苯酚磺酸与甲醛进行缩聚反应制成的。其结构式如下：



由苯乙烯-二乙烯苯共聚物经磺化反应，可制得单官能团的强酸性聚合型阳离子交换树脂，如 KУ-2（前苏联）、Dowex 50（道化学公司）、Amberlite IR-120（罗姆·哈斯）和中国的 732、743 等牌号阳离子交换树脂。其结构式如下：



作为好的催化剂，要求被选用的阳离子交换树脂骨架上的磺酸基团易析出 H^+；能从苯酚、丙酮混合料液中同时吸附苯酚和丙酮在其表面上进行化学反应；吸附苯酚的量应大于吸附丙酮的量，否则容易造成树脂化物及高聚物；离子交换树脂的交联度应适合于料液进行复分解反应，足以使反应物和生成物分子能自由通过，离子交换树脂中的交联剂二乙烯苯含量最好为 4%～8%，这种树脂在水中的溶胀性可达到树脂体积的 2.5 倍，并具有一定的机械强度。

（2）阳离子交换树脂的活化　市售树脂一般成钠盐，为使钠型转化成氢型，用前需用 5%～10%稀盐酸处理，然后用水充分洗去生成的盐类。处理后的树脂含水达 50%～100%，水对催化性能有强烈的抑制作用，必须设法除去。

树脂脱水有以下几种方法：①于 40℃真空干燥。②浸渍或通入熔化的无水苯酚，带走树脂中的水分；或苯酚与水共沸脱水，如文献[59]介绍树脂与 3 倍重量苯酚在 95℃，26.66kPa 下共沸脱水 1h，文献[60,61]介绍在 13.33kPa 下与苯酚共沸脱水直至馏出物温度达 100℃。

（3）助催化剂　如果阳离子交换树脂在进行巯基化后，便具有催化剂和助催化剂综合性能，那么它的催化作用就更佳。一些助催化剂经中和或酯化能与树脂上的磺酸基紧密结合，处理后的树脂就可反复多次使用，并保持循环母液色泽良好。接助催化剂有以下几种方法。

a. 部分中和法　用 C_1～C_4 巯基胺中和部分 $-SO_3H$[62,63]，如将 100g Dowex 50WH 型湿树脂与等体积水的溶液，在搅拌下于 4h 内加入 10g 巯基乙胺盐酸盐（$HSCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$）的水溶液，液温保持 85℃，继续几小时使反应完全，用蒸馏水洗涤抽干，树脂中的水分在使用前用苯酚淋洗去除，中和度约 15%～20%，树脂中剩余 H^+ 为 4.2mmol/kg 干树脂。

b. 部分酯化法[64,65]　干燥的 Dowex 50×4 在 1.25 倍重量的正庚烷中回流，滴加 C_1～C_5 的巯基醇，常用巯基乙醇（$HSCH_2CH_2OH$），反应终点由生成水量进行控制，约有 15%的 $-SO_3H$ 被酯化。滤出树脂并以正庚烷洗涤数次，在 78～85℃干燥后使用。

c. 用 2,2′-二甲基-噻唑烷部分中和[60,61]。

4.4.2. 工艺流程

美国联合碳化物公司于 1971 年建成采用部分酯化过的磺酸型阳离子交换树脂合成双酚 A 的工业化生产装置。其工艺流程见图 8[66]。

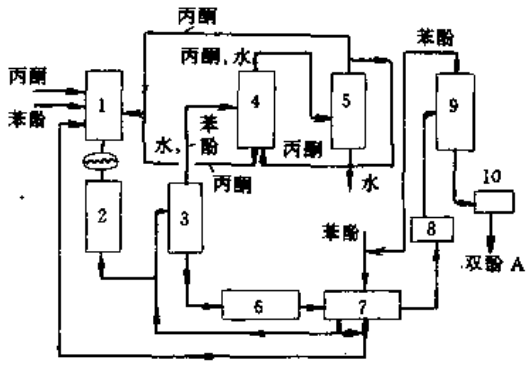


图 8　离子交换剂法合成双酚 A 工艺流程图
1—混合器；2—反应器；3—浓缩器；4，5—精馏塔；6—结晶器；7—分离器（离心机）；8—熔化器；9—蒸发器；10—转筒

其简单过程是：将含水量低于 0.2%的苯酚和丙酮预热至反应温度 75℃，接着在反应器 2 内由上往下通过 Dowex 50×5 阳离子交换树脂层。这时要控制流速，保证反应物料与离子交换树脂的接触时间达到 1h。反应产物及未转化的物料一起进入浓缩器 3，蒸去轻馏分。浓缩器温度应保持在 100～150℃，控制余压使丙酮和水全部蒸出，而苯酚仅蒸出一部分（例如，蒸馏温度是 140℃，则余压应保持在 26.66kPa）。得到大约 20%（重量）的馏出液，再进行干燥处理。

含苯酚、双酚 A 及副产物的混合物从浓缩器底部放出。混合物的分离是基于双酚 A 与苯酚的加合物冷却后能够结晶。所以，混合物在结晶器 6 内冷至 40～45℃便析出双酚 A-苯酚的加合物晶体，在液态苯酚中形成悬浮体，即刻送至离心机 7（温度保持 40～45℃）进行分离。分离母液后的加合物晶体用无水苯酚洗涤，而后再返回离心机去除液体。这时，加合物晶体内还含有 11%苯酚以及只有 0.6%的副产物。在母液中除副产物外，还含有部分双酚 A（母液和苯酚洗涤液的混合液体中含有 82.9%苯酚、5.1%双酚 A 和 12%的副产物）。此后，将母液及部分苯酚洗涤液送回反应器，而剩余苯酚洗涤液与反应器出来的液体汇合，一并进入浓缩器。

经洗涤的结晶加合物在熔化器 8 于 130℃熔融后进入蒸发器 9，减压蒸去全部苯酚（余压为 0.133～0.666kPa，温度不得高于 200℃）。已脱除苯酚的双酚 A 经冷却后送入转筒 10 进行造粒；而苯酚则返回合成工段。

从浓缩器蒸出的轻馏分（含 82.5%苯酚、12.5%丙酮及 5%水分），在有汽提段和精馏段的塔 4 和塔 5 内进行干燥。精馏塔 4 的釜内保持常压和 155～165℃；塔顶部温度维持在 58℃。从精馏塔 4 得到的馏出液，其中含有 6.5%丙酮和 3.5%水分，再进入精馏塔 5 继续干燥。从精馏塔 5 上部蒸出的丙酮含湿量低于 0.5%；由塔底排出的废水含苯酚量低于 1mg/kg。部分丙酮返回塔 4，其余部分返回合成。从精馏塔 4 釜内出来的蒸馏余物，其中含有 93.8%苯酚，5.6%丙酮和 0.6%水分，也返回合成。

在后来发表的专利中提到[67]，将母液先在装有离子交换剂的单独的装置内进行处理，使部分副产物也转化成双酚 A，而后才返回合成。在所选定的反应条件下丙酮的转化率达 50%。

4.5. 双酚 A 精制

合成双酚 A 时有许多副产物生成，其具体含量随工艺不同而异，但要完全避免是不可能的。生产环氧树脂的双酚 A 含量要求在 95%以上，聚碳酸酯级的双酚 A 纯度要在 99.5%以上。聚碳酸酯级双酚 A 对色度、凝固点、杂质含量均有严格限制。要求基本上不存在以下物质：

①单官能团物质，如苯酚、异丙基苯酚、异丙烯基苯酚，这些杂质对链增长起抑止剂的作用。②多官能团和多官能团的物质则起交联剂作用。③与双酚A化学性质相近的物质，如2,2′-及2,4′-双酚A。④带色物质等。杂质的存在使聚碳酸酯颜色变深，并影响其性能。

美国、日本、荷兰、法国以及其他国家规定的双酚A质量主要指标是凝固点，游离苯酚、铁、灰分及挥发性物质的含量，熔融双酚A的色度，一定浓度的双酚A乙醇溶液的色度。按APHA标度，熔融体色度在30～120为合格，含铁量（按各国标准）规定5～10mg/kg为合格，凝固点应为154～156℃。

粗双酚A是指主要成分为双酚A，但还含有相当量的2,4′-及2,2′-双酚A、色满、三酚等副产物。通过精制将这些杂质减少到允许的程度。

由于各种杂质的化学性质和物理性质差异甚大，使得人们几乎不可能单用蒸馏、萃取、结晶或任何已知的单一方法，除掉所有杂质而得到纯品，粗双酚A的精制方法分以下几类。

4.5.1. 和苯酚形成结晶加合物的方法

双酚A能与苯酚生成等摩尔比的加合物结晶，分离、纯化、分解加合物就能达到提纯的目的。

本方法适用于粗双酚A提纯，尤其适用于脱酸、脱水之后含有大量苯酚料液中双酚A的提纯。

苯酚是生产双酚A的原料，并且总是过量，所以反应完毕减压蒸出HCl、水及部分苯酚（对于离子交换树脂法，则是蒸出水、未反应丙酮及部分苯酚），冷至适当温度，即可析出加合物结晶，离心分离得加合物与母液。双酚A在苯酚中有一定溶解度。但2,4′-异构体及树脂性杂质则更易溶于苯酚，因此，从母液中析出加合物本身就是一次结晶提纯。

分出的母液可回到反应系统，2,4′-异构体量保持恒定，但发现著色物质在循环过程中含量增加而污染加合物，影响产品质量。文献[68]提出用活性白土或活性炭对母液进行脱色，用过的处理剂可用丙酮或甲醇处理后再用，也有提出[69]将部分母液进行真空蒸馏，回收其中苯酚，低沸点杂质及双酚A，高沸点焦油物排出系统，以保证循环母液的质量。

分出的结晶加合物用新鲜熔融苯酚洗涤[66,70]，除去夹带的母液；为减低双酚A在苯酚中的溶解度，也可用含水苯酚洗涤加合物[71]。

几种分解加合物离析双酚A的方法。

a. 向加合物中加入7～25倍重量的水，将混合物加热到45～70℃。苯酚溶于水中，而析出双酚A固体[72]。

b. 采用有机溶剂萃取加合物中的苯酚，而对双酚A的溶解性较差，如煤油、石油醚、乙烷等加合物一起，在60～65℃加热，从热的液中分离出双酚A，凝固点154～156℃[73]。

c. 在160～170℃真空蒸馏除掉苯酚，釜中留下双酚A[66,70,74～77]。

用有机溶剂或水萃取的方法可得到质量极高的双酚A。避免了双酚A受热分解，缺点是要处理大量有机溶剂或水。加热分解法的优点是简单、经济，但高温下难以避免双酚A受热分解成其他杂质和着色物。因此，常常还需要采用萃取、重结晶等补助办法来纯化双酚A。

4.5.2. 碱-酸再沉淀精制法

双酚A易溶于碱液中，生成相应的金属衍生物；而双酚A中某些副产物在碱中很难溶解，可经过滤除去。这时其他一些比双酚A溶解度大的杂质在双酚A沉淀过程中则留在溶液里。

一般采用2.5%～4%浓度的氢氧化物溶液[78]。双酚A与氢氧化钠的比例最好为1∶2。用硫酸、盐酸或二氧化碳使纯化后的双酚A沉淀出来。

这种方法工艺比较简单，缺点是消耗大量碱和二氧化碳，并产生大量含酸废水。双酚A异构体分离很不完全，产品纯度低，仅可用于环氧树脂。

4.5.3. 用有机溶剂萃取杂质

此方法是利用溶剂对粗双酚A中的杂质有较高的溶解度以利双酚A提纯，可用单一溶剂或混合溶剂。

选择满意的萃取剂具有重要的意义。萃取剂应具备以下几个性质：是杂质的良溶剂，却是双酚A的不良溶剂，以保证产品质量和萃取收率；沸点适度，便于使用和干燥产品；经济易得。

文献[53，79]列出了26种溶剂对双酚A和树脂性杂质在室温下的溶解度（100g溶剂中溶解溶质的克数），树脂与双酚A溶解度的比率，萃取后产物的凝固点和相对透光率（50%乙醇溶液，光波长350nm）。

虽然所有这些溶剂都能改善双酚A质量，考虑到产品质量、收率、溶剂干燥难易以及其他因素，只有为数不多的溶剂可供选择。

脂肪和脂环烃及其衍生物因对杂质溶解度过低而不适用，含氧溶剂如乙醇、丙酮、醋酸因对双酚A溶解度过大也不适用，一些低沸点氯代烃如二氯甲烷、二氯乙烷以及苯、甲苯不仅能得到高质量和高产率的产品，而且易于得到，沸点适宜，具有最好的综合性能，选择列于表2中。

文献[80]提出用等体积的苯-异辛烷混合溶剂，它对双酚A与2,4′-双酚A溶解度之比为1∶4，双酚A在其中溶解度为在苯中的45%，由于杂质高度溶解，能够把双酚A的凝固点由156.1℃提高到157℃，色度低于10 APHA（15%乙醇溶液与APHA铂-钴标准比色液进行比较）。

表 2　双酚 A 及其树脂物在有机溶剂中的溶解度

溶　剂	沸点 ℃	溶解度，%（重量）			萃取后双酚 A		
		双酚 A	树脂物①	树脂物双酚 A	凝固点 ℃	相对透光率	产率 %
二氯甲烷	40	0.859	68.43	79.7	156.8	54.5	86.6
苯	80	0.6105	98.5	161.5	156.8	68	87.1
二氯乙烷	83	0.9338	43.15	46.3	156.3	59.5	86.2
甲苯	110	0.3362	63.05	137	156.5	76.0	88.0
二甲苯	140	0.1645	89.05	541.5	156.4	69.7	88.6
初始样品					147.1	3.2	

① 树脂物是从粗双酚 A 中分离出来的。

萃取提纯过程是基于扩散现象，所以萃取效率取决于被纯化产物的颗粒大小。而且指出[53,79]，在颗粒大小相同的条件下其萃取效率与晶体的性质有关。双酚 A 缓慢结晶（自然结晶）过程中生成的晶粒比快速结晶时大而疏松，杂质便集积在晶粒间较大的空隙里，这样，萃取剂的分子能够在晶体间隙内比较自由地串通，杂质带走得也就比较完全。

据文献报道[53,79]，为了得到高质量双酚 A，建议将蒸馏纯化与萃取纯化两种方法联合使用。如将盐酸法得到的粗双酚 A（熔点为 153.9℃），在真空蒸馏后再用二氯甲烷萃取，则它的熔点可提高到 156.5℃，而相对透光率上升到 77.6%。

4.5.4.　重结晶法

本法在于要求双酚 A 及杂质全部溶于溶剂，冷却时双酚 A 结晶析出。适于重结晶的溶剂除应经济易得，沸点较低，便于干燥产品外，所用溶剂要求在高温下对双酚 A 溶解度较大，在低温下则较小，对杂质不论在高温还是在低温下溶解度都大。

表 3 列举不同文献有关双酚 A 和副产物在其沸点和室温下在有机溶剂中的溶解度数据。较适宜的溶剂是甲苯、苯、氯代烃等[81]。

一些专利报道[81,83,84]，采用与水不相混溶的有机溶剂重结晶双酚 A 的精制方法。这时，中和阶段与精制阶段结合在一起了。在这些方法中，酸能被完全除掉的原因是，双酚 A 溶解在有机溶剂中形成匀相体系后才进行中和反应。

其方法是将双酚 A 悬浮于水中，用碱溶液中和。中和后过滤的产物，其中约含 40%水分和少量苯酚，在有回流冷凝管的情况下加热搅拌溶解于有机溶剂。然后停止搅拌但不降温，进行分层；水层含苯酚以及中和时生成的盐；有机层含双酚 A 和副产物。冷却后从有机层中析出双酚 A 晶体，经离心机分离后用干净的溶剂洗涤。

虎克公司研究发现[54]的双酚 A 在某些溶剂中的溶解度与温度的依赖关系见图9。从这些数据可以看出，

表 3　双酚 A 及其副产物在有机溶剂中的溶解度

溶　剂	沸点 ℃	溶解度，%（重量）			文献
		双酚 A		副产物	
		于 18℃	于沸点	于 18℃	
苯	82	0.61		33	[79]
		0.90	7～8		[81]
甲苯	110	0.30		40.0	[79]
			14		[82]
二甲苯	140	0.16		47.0	[79]
二氯甲烷	42	0.86		40	[79]
		1.5	5～6		[81]
氯仿	61	1.10	3～4		[81]
四氯化碳	77	0.04		0.7	[79]
二氯乙烷	85	3.50	17～18		[81]
三氯乙烯	87	0.08		46	[79]
		0.20	2～3		[81]

在超过溶剂沸点的温度（加压）下进行溶解，可以使某些溶剂（二氯甲烷、三氯乙烯、苯等）的消耗量减少好几倍，就能够使用那些在常压下对双酚 A 很难溶解的溶剂进行重结晶。

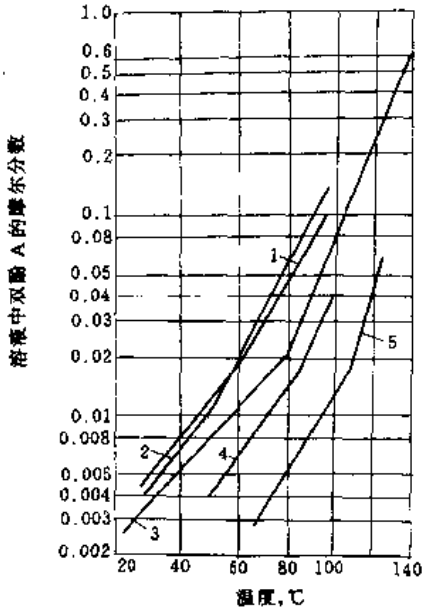


图 9　双酚 A 在某些溶剂中的溶解度与温度的依赖关系

1—在二氯乙烯中；2—在二氯甲烷中；3—在苯中；4—在甲苯中；5—在三氯乙烯中

加压重结晶法[82]能够很好地和蒸馏预纯化双酚 A 的方法配合使用。将蒸馏过的 160℃双酚 A 熔融体在相应的压力下与热溶剂混合，得到的溶液在搅拌下冷却至室温，析出的双酚 A 晶体经离心分离后干燥。可以借助于降压时部分溶剂蒸发的办法使溶液冷却。为此在加压下不断地将双酚 A 溶液喷入盛有双酚 A 晶体和溶剂的

且与大气相通的装置里。在此装置内由于压力降低，部分溶剂蒸发，导致温度下降至溶剂的常压沸点。晶体和溶剂的混合物在下一个装置内用冷水冷却至室温。用该法纯化的双酚 A 熔点为 156.7～156.9℃。

有的资料建议[53,79,85]，可以用非极性和极性两种混合溶剂重结晶双酚 A。非极性溶剂可用苯及其同系物（如甲苯），其用量占混合溶剂总量的 85%～95%；适用的极性溶剂有 C_1～C_6 的一元醇或其酯类（乙醇、丙醇、丁醇、醋酸酯），脂肪族酮和环脂族酮（丙酮、环己酮）。由于双酚 A 在这些极性溶剂中溶解度较高，这样就能使非极性溶剂的需用量大大降低。取混合溶剂与双酚 A 之比为 1∶1。用上述这些混合溶剂重结晶的双酚 A 熔点达 154～157℃，可是产品收率却不高，只有 70%～74%。如果母液再次用于重结晶，则收率可以提高到 88%～93%，一般母液用过两次后，就得蒸馏再生。分离出来的溶剂返回重结晶工段。

4.5.5. 蒸馏精制法

借助减压法将反应液中的氯化氢、水及部分苯酚蒸出，剩下含有苯酚、双酚 A 及副产物的料液，此料液可冷却析出加合物结晶，也可分段蒸出苯酚和双酚 A。

根据操作时余压不同，收集各个温度下的馏分，文献[86]列出了这些馏分的条件（见表 4）。

表 4 温度、余压和蒸出物关系

温度，℃	余压，kPa	蒸出物质
80～100	1.333～1.995	苯酚
120～150	0.5	对异丙基苯酚、对异丙烯基苯酚、2,2′-双酚 A
163～166	0.5	2,4′-双酚 A、色满
182～188	0.5	双酚 A

注：当余压高于 0.066～0.266kPa 时由于分解，双酚 A 损失增大。

为了减少物料在高温段的停留时间，建议采用薄膜型装置[87～89]。由两个蒸馏器串联使用，第一个蒸出低沸物，包括苯酚，异丙基苯酚，异丙烯基苯酚、双酚 A 的异构体和色满。第二个蒸出双酚 A。装置绝对压力 0.266kPa，载热体温度分别为 240℃和 260℃。

为了避免双酚 A 在蒸馏过程中发生少量分解，建议加入适量稳定剂。

拜耳公司提出[90]，向双酚 A 中加入中性、两性、弱酸性物质，或者能与铁或其他金属离子形成络合物的物质，可以抑制热分解，例如在 100g 双酚 A 中，分别加入 100mg 草酸，10～100mg 对苯二甲酸、100mg 磷酸氢镁或磷酸氢钠，能够在 250℃甚至 290℃受热数小时而不发生分解。

孟山都公司提出[91]，在缩合或缩合后加入物料重的 0.0001%～0.005%草酸、柠檬酸、酒石酸或它们的铵盐。

4.6. 副产物处理方法

双酚 A 副产物的利用方法大致可分为三类：①不经任何预处理而直接用于各种合成中；②转化成双酚 A；③使副产物裂解生成低沸点组分（苯酚、对异丙基酚等），其中有些组分（如苯酚）又可以用于双酚 A 合成。

（1）将副产物转化成双酚 A　在以往的专利中曾有建议[72,74]，将双酚 A 的副产物直接返回合成工段。根据双酚 A 及其副产物可能在合成反应中处于平衡的推测，故副产物加入合成工段就会抑制继续形成这些副产物；也有可能是，在酸性催化剂作用下副产物与苯酚反应生成双酚 A。因此，不论在哪种情况下，凡是加了副产物进去的反应，双酚 A 的收率均应有所提高。在双酚 A 是以和苯酚形成结晶加合物的形式从反应体系中分离出来的这类合成方法中，建议采用转化副产物的办法。在此情况下就可以直接将母液（苯酚与其他副产物）送入合成反应器[66,72,74]。

近年来的研究方向是使副产物在返回合成系统之前预先转化成双酚 A。按照虎克化学公司的方法[92～95]，先将反应物料进行蒸馏，与双酚 A 一起蒸出的副产物（色满、双酚 A 的邻邻异构体和邻对异构体）用有机溶剂进行萃取处理，蒸出溶剂后的剩余物在其他的装置内与苯酚混合，在 50℃下将氯化氢气体通入混合物。可以认为，这时色满转化成以上提到的双酚 A 异构体。然后这些异构体全部或部分地经同分异构化转变成双酚 A。可以采用蒸馏与苯酚形成加合物等方法，从中将双酚 A 分离出来。但是为了不使工艺流程变得复杂，可以简单地将得到的反应物系并入双酚 A 的原料中，一起加到主反应器内进行合成。合成用的主反应器内的条件与处理副产物用的反应器内的条件只有一点不同，就是后者不加丙酮。为了增加副产物在反应器段内的停留时间，经常将几个反应釜串联起来。

联合碳化物公司用离子交换树脂处理双酚 A 副产物[96～99]。双酚 A 与苯酚形成的加合物从反应物料中分离之后，所有在合成过程中形成的副产物都溶解在母液里。直接将母液通过温度约为 75℃的离子交换树脂装置，部分副产物便转化成双酚 A。经处理后的母液和原料（苯酚和丙酮）一起送入反应器。要使副产物更有效地转化，母液中必须不能有水。所以，应该将含有 HCl、H_2O、丙酮和部分的轻馏分彻底蒸出。

由离子交换树脂处理前后反应物料组成变化的数据可以清楚地看出，副产物的含量仅降低 30%～40%：从 14.4%降至 11.9%。

（2）副产物的分解　用碱金属氢氧化物（氢氧化钠）、碳酸钠或碳酸氢钠等作催化剂将副产物裂解成苯

酚和对-异丙烯基酚[100]。在 1.333kPa 的余压和氮气流下，逐渐从 200℃升到 280℃进行热裂解反应。将得到的热裂解产物同时进行蒸馏。热裂解馏出物含有大约 50%苯酚和 50%对-异丙烯基酚。馏出物的收率约为原始混合物的 75%。热裂解的馏渣量约 15%～25%，把它烧掉。

4.7. 造粒和包装

双酚 A 通常以粉状、片状或粒状形式出售。

双酚 A 经重结晶提纯、干燥后得细小粉状结晶，流动性差，用气体输送时容易堵塞管道。又因为表观密度小，使运输和贮存费用增加，接触吸入粉末影响操作人员健康，以及可能造成粉尘爆炸等问题，因此必须对细粉产品进行再加工。

片状制品是把熔融双酚 A 在转动的冷却器上结片后刮下，破碎过筛得到的。它较粉状制品物性有所改善，但很脆，易于碎成粉并带静电，使上述问题依然存在。

文献提出[101]：将重结晶得到的滤饼（含约 8%的苯、甲苯或二甲苯）熔化，在填料塔或板式塔内与热氮气流接触以脱除溶剂，平均停留时间 2min。塔下流出的熔融双酚 A（含溶剂 0.2%以下）经造粒塔顶的喷嘴（直径0.7～0.9mm），从 20m 高度落下，得平均直径 1～1.2mm 的粒子，密度 0.68g/cm³。粒状产品色相与用真空干燥滤饼所得者相同，说明造粒不致于提高产品色相。

以内衬塑料袋的编结袋包装，每袋 25kg，贮于干燥、阴凉处。

4.8. 原料规格及消耗定额

原料规格见表 5 和表 6。消耗定额见表 7。

表 5　苯酚的规格

项　目	日本三井东压	中国部颁一级	法国罗纳-普朗克
外观	白色针状结晶	白色结晶	熔融时清澈无悬浮物
凝固点，℃	40.7	40.40	40.7
水，%	0.05		0.03
不挥发物，%	0.005	0.010	0.05
味	无异味		
水溶性（25%溶液）	清澈	1∶20	
色度（APHA）	10		20
磺化色，%	90（透光率）		
文献	[102]		[103]

表 6　丙酮的规格

项　目	日本三井东压	中国部颁一级	法国罗纳-普朗克
密度（20℃）g/cm³	0.791～0.794	0.791～0.793	0.791～0.793
蒸馏（101.3kPa）	<55℃无 55～58℃ ≮98% ≥60℃无	≤55℃无 55.5～56.5℃，95% >57℃无	ASTM 55.7～56.7℃ 100%
丙酮含量，%	99	99	
酸性（醋酸计），%	0.002	0.003	0.002
高锰酸钾试验，h	1.5	1（25℃）	1
不挥发物，%	0.001	0.0025	0.002
色度（APHA）	10	5	
铁	KCNS 不变色		0.2mg/kg
水，%	0.2		0.5
文献	[102]		[103]

表 7　消耗定额（以每 t 产品计）

项　目	日本三井东压	法国 Progil	UCC 离子交换法	法国罗纳-普朗克	理论量
苯酚，kg	880(100%)	900	880	900	824.5
丙酮，kg	272(100%)	275	290	275	254.4
HCl，kg	19				
溶剂，kg	11				
蒸汽，t	18kgf/cm²，5.2 4kgf/cm²，2.2	20kgf/cm² 6.9	13kgf/cm² 5.3	20kgf/cm²6.9	
燃料，J(kcal)	251.04×10^7 (6×10^5)				
冷却水，t	480	260	330	260	
冷冻水，t	13				
电，kW·h	380	270	506	270	
文献	[102]	[56]	[75]	[103]	

注：1 kgf/cm² = 98.0665kPa。

5. 产品规格与分析方法

5.1. 产品规格

产品规格见表 8 和表 9。

表 8 美国和日本聚碳酸酯级双酚 A 质量指标[111]

项 目	指 标	项 目	指 标
4,4′-BPA 含量,%	≥99.5	对异丙烯基苯酚	痕量
2,4′-BPA,%	0.20 (日 0.04)	二氨基化合物,%	0.05
三酚,%	0.10 (日 0.02)	铁,mg/kg	1
色满,%	未规定 (日 0.01)	水,%	0.01
苯酚,%	0.05	色度($\frac{50g\ BPA}{50mL\ 甲醇}$)	30(按 APHA 标度)[112]

表 9 一些生产厂家质量指标

项 目	日本三井东压		法国 Progil	法国罗纳-普朗克	UCC 双酚 A	UCC 双酚 A (HP)	美国 Shell
外观	白粒	合格	合格	白球			
凝固点,℃	156.7	156.7	156.6	156.5	155	156.5	153.7
苯酚,10^{-6}	10	10	310	200		≤1000	290
铁,10^{-6}	0.3	0.5	1.6	1			1.1
灰分,10^{-6}	5	50	100	20			65
溶液色度 (APHA)	7 (10g/10mL 乙醇)	10	76		60 (15%乙醇溶液色度,按 APHA 标度)	40	63
熔融色度 (APHA)		25	300	40			260
文献	[102]	[113]	[113]	[103]	[114]	[114]	[113]

注:文献[113]系实测数据,美国 Shell 产品用于环氧树脂。

5.2. 分析方法

5.2.1. 熔融色度测定

称取精制双酚 A 10～12g 于 25mL 比色管中,在温度为 170～180℃之铝加热器中加热,使样品熔融,并保持 3min,取出,趁热在熔融状态下与色度标准液比较。色度标准液的制备见国家标准 GB 605—65 化学试剂。

5.2.2. 苯酚含量测定

(1) 应用试剂 10%三氯化铁溶液;0.5g/L 苯酚标准溶液:准确称取分析纯苯酚 1.0000g 于 1L 容量瓶中,用水稀释至刻度。

(2) 测定 取研细的双酚 A 样品 0.5～1.0g 于 100mL 比色管中,加入 100mL 水摇动 2min,静置分层过滤,滤液中加入 10%三氯化铁溶液 3～4 滴;同样,取苯酚标准溶液 10mL 加入 3～4 滴 10%三氯化铁溶液,然后观察样品,应不深于标准之颜色为合格。

5.2.3. 气相色谱法

60 年代初,就有用气相色谱法直接测定双酚 A,但有降解现象及检测不出三酚。随着试样转化技术的发展,将双酚 A 及其杂质转化成相应的硅醚化衍生物,这样,基本上解决了上述问题[104,105]。所得谱图清晰,分析快速,灵敏可靠,已广泛地应用于双酚 A 杂质的分析中。

仪器采用日本岛津的 GC-RIA 气相色谱仪。色谱柱内径 3mm,长 3.1m 不锈钢柱,固定相为 2.4%OV-101 (80～100 目) Chromsorb W. AW. DMCS。试剂为双(三甲基硅烷基)乙酰胺或双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺,载气为 N_2 50mL/min,气化室温度 300℃,放大(Range) 10^{2-3},记录仪衰减(REC) ATT2^{3-5},用双氢焰离子化检测器,程序升温的方法。数据用校正因子的归一化法处理,可测纯品双酚 A 中杂质,其检出极限为:苯酚 10mg/kg;2,4′-双酚 A 31mg/kg;色满 36mg/kg;三酚 40mg/kg,该法适合于纯品双酚 A 的杂质分析。

5.2.4. 薄层色谱法

双酚 A 中含有的微量杂质可以采用薄层法分离,经显色并与同样条件下标准量杂质的双酚 A 进行比较,最后确定样品中杂质含量是否合格[106～108]。

层析薄板的制备:取层析硅胶(370 目筛过)55g,加 1%羧甲基纤维素水溶液约 120mL,搅拌均匀,铺于 2mm×50mm×200mm 的玻璃板上,阴干,置 110℃烘箱中活化硅胶半小时以上,移置干燥器中待用。

标准溶液的制备:用纯净双酚 A 和杂质化合物配制成双酚 A 中含色满化合物 0.01%,2,4′-双酚 A 0.2%的混合物,三酚 I 0.1%的混合物,再分别配制成 20%(重量/体积)的丙酮溶液。

样品溶液的配制:将样品配制成 20%(重量/体积)的丙酮溶液。

薄层分析步骤:在层析薄板距一端 20mm 两处分别用微量针筒吸加样品和标准溶液 50μL(10mg),阴干,放于层析缸中层析剂上方 1h(层析剂为氯仿:丙酮:甲醇=36:1:1),然后将板放入缸中进行层析。待上升至距顶端 10～20mm 时取出,阴干,移置碘蒸气缸中,15min 后取出,在紫外灯(荧光板)或白炽灯光下,目视比较,确定样品中色满化合物和 2,4′-双酚 A 的含量是否低于控制指标。

纸层析分析是将双酚 A 试样丙酮溶液滴在浸有磷酸三酚酯的层析纸上,先用显色剂对硝基苯重氮氟硼酸盐 0.3%丙酮溶液喷雾,继用 0.1mol/L 氢氧化钠乙醇液喷雾显色,比较确定样品中三酚 I 的含量是否低于控制

指标。

6. 毒性与环境保护

双酚 A 有毒，长时间吸进这种粉末有害于肝功能及肾功能；特别严重的是，它会降低血液中血红素的含量。一般规定双酚 A 粉末在空气中的允许浓度为 5mg/cm³，水中为 0.01mg/L。

生产双酚 A 的过程中有数种污染空气和下水的有害物质，如苯酚、有机溶剂（苯、甲苯），高沸点副产物以及氯化氢等。如不妥善解决，不仅影响人员健康，而且排出的含酸废水会给农业灌溉，水生生物造成严重危害。

在国外，生产双酚 A 均采用连续工艺、密闭操作，杜绝跑、冒、滴、漏，对排出的有害物质进行严格治理，污染问题得到妥善解决。

对于从反应工段排出的 HCl 气体可用稀盐酸洗涤进行回收，未被吸收的废气则在涤气塔内以氢氧化钠溶液彻底除去，生产中排出的一切含酸水（如浓缩稀盐酸时馏出的水）均用碱中和。

对于减压蒸馏时真空喷射泵凝液中含有的苯酚和冲洗车间下水中的苯酚，先以大孔离子交换树脂进行吸附，再以活性炭吸附脱去水中残存的苯酚，吸附苯酚后的树脂可用丙酮洗涤使其再生。对于含有机溶剂的下水也用活性炭吸附除去。

排出生产系统的高沸点副产物以及一切可以燃烧的有害物质（如脏溶剂，脏酚）均用燃烧法予以破坏。

7. 产　量

双酚 A 的需求量如表 10 所示。

表 10　双酚 A 的需求量

年　代	全世界,kt	美国,kt
1994	1299	608
1995	1438	664

世界各国双酚 A 生产能力见表 11。1991 年全世界总产量已达 800kt。

表 11　世界各国双酚 A 生产能力[109,110]

国别	公司名称	生产厂址	能力 10kt/a	备　注
美国	Dow Chem	自由港,得克萨斯州	6.8	虎克法
	G.E.	Mount Vernon 印第安那州	13.175	HCl 法,用于聚碳酸酯
	Shell Chem.	鹿园,得克萨斯州	6.8	HCl 法,用于环氧树脂
	Shell Chem.	得克萨斯州	9.0	HCl 法

续表

国别	公司名称	生产厂址	能力 10kt/a	备　注
美国	UCC	Marielta, 俄亥俄州	1.588	
	UCC	Penuelas PR	3.175	
	USS Chem.		5.44	
德国	Bayer		5.0	HCl 法
法国	Progil		4.0	HCl 法
意大利	S.I.R.	Porto Torres	1.7	HCl 法
荷兰	Shell		5.5	
	G.E.		3.0	虎克法
	Ketjin		2.5	硫酸法
英国	Shell		2.0	
加拿大	Gulf		2.0	HCl 法
日本	三井东压	名古屋	8.0	虎克法
	本州化学	和歌山	3.0	自己技术
	三菱油化		5.0	
	日本 G.E. 塑		6.0	HCl 法
	出光石油化学	千叶	6.0	
	新日本制铁化学	户畑	7.0	
	共同ビスフェノール制造	大阪鹿岛	5.0	

8. 用　途

双酚 A 主要用于生产环氧树脂和聚碳酸酯。

环氧聚合物具有高粘附性、化学稳定性、硬度、弹性、光稳定性以及很高的电绝缘性能，可以用它制作清漆、涂料、各种类型胶，也可以制作浇注和压塑材料，各种树脂，层压板等。环氧聚合物还可以与其他产物如酚醛聚合物、酰氨基和氨基化合物以及醇酸等相配搭进行改性。环氧聚合物的主要应用之一，是为防湿，耐碱、耐其他化学试剂的设备上作保护漆用。在电工技术、电子技术、建筑及铺路材料等方面也得到应用。极有发展前途的是用它制备耐腐蚀管道和贮槽。

聚碳酸酯工业化生产是从 1959 年开始的。这类聚合物的优点是冲击强度高，弹性好，在负荷下永久变形小，优良的电性能及热稳定性，良好的光学透明性，吸水性小，耐腐蚀、耐老化性能佳。此外，它无毒、无味。做成制件可以染色和清洗。

聚碳酸酯可以加工成各种制件，制取薄膜、纤维。作为结构材料，它可以与金属、木材、玻璃相竞争，是电机、电子工业、生产用品和日常生活用品的生产中用来代替金属的材料。也用于薄膜和板材、染料和涂料的生产上。

聚苯砜是由双酚 A 钠盐和 4,4′-二氯二苯基砜合成的。该聚合物经长时间加热仍保持原有性能，蠕变小，遇

火燃烧，离火能自灭。其熔体性能稳定可经多次处理，对酸碱和油都很稳定，具有优良的电绝缘性能。

聚磺酸酯是以双酚 A 和芳族二磺酰氯为原料合成的。这类热塑性塑料的特点是透明，具有优良的电性能，使用温度可达 175℃。可以做涂料、薄膜和纤维。

双酚 A 是聚氯乙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚丙烯、耐热橡胶以及油类等的稳定剂和防老剂。还可以与硫脲等混合作稳定剂。

由双酚 A 的四溴或四氯衍生物可制成自熄性环氧树脂和聚碳酸酯。对水、气渗透性低，电绝缘性能高，因此可以做涂料和电容器薄膜。

参考文献

[1] Дианин, А. П. , ЖРФХО, 23, вып. 7, 488(1891).

[2] *Chemik-Ztg*, *Chem. Apparatur*, **91**(11), 357(1967).

[3] Стелл, Д. Р., "Таблицы давления паров индивидуальных веществ", Издатинлит, 1949.

[4] Hanzlik V., Hanzlik M., Babička V., *Chem. Prům.*, **6**(31), No5, 201(1956).

[5] Hubbard, W. N., Knowlton, J. W., Huffman, H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**(10), 3259(1948).

[6] Richards, R. E., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1260(1947).

[7] Верховская, З. Н., Клименко, М. Я. и др., "Нефтехим. и нефтепереаб.", 1970.

[8] Ланрушин В. Ф., Д АН СССР, **86**, (2), 310(1952).

[9] Филиппов, М. П., Иволга, Н. Ф., Журн. вхо им. Д. И. Менделеева, **9**(2), 234(1964).

[10] Forny, A., *Chim. et Ind.*, **40**(9), 727(1958).

[11] US 2862976(1958), (Gulf Research Development Co.).

[12] GB 910490(1962), (Allied Chemical Co.).

[13] US 2829175(1958), (Gulf Research Development Co.); *CA*, **52**, 15587e(1958).

[14] CS 106547(1963).

[15] Deal, W. Z., Wyld, G. E. A., *Anal. Chem.*, **27**, 51(1955).

[16] Braun, V. J., *Ann.*, **472**, 1(1929).

[17] Ziegler E., Snatzke G., *Monatsh*, **84**, 278(1953).

[18] Хвостов И. В., Д АН СССР, **93**(4), 679(1953).

[19] Кулиев А. М., Алиэаде З. А., Азерб. хим. ж., (2), 25(1963); *CA*, **59**, 13855(1963).

[20] US 2745726(1956), (Esso Research Engineering).

[21] Каррер, П., "Курс органической химии", Госхимиздат, стр. 546, 1960.

[22] US 3060243(1962), (Dow Chemical Co.); *CA*, **58**, 8972(1963).

[23] US 2560350(1951), (Du Pont de Nemours.); *CA*, **46**, 9605(1952).

[24] Билик, И. М., Бондарец, И. М. идр., Авт. свид. СССР 145584, (1962); Бюлл. изобр., (6), 25(1962).

[25] Hennis, H. E., *Ind. Eng. Chem.*, **2**(2), 140(1963).

[26] US 3363007(1968), (Dow Chemical Co.).

[27] US 3058946(1962), (Michigan Chemical).

[28] *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 157(1959).

[29] Schnell, H., *Angew. Chem.*, **68**, 633(1956).

[30] Лосев И. П., Смирнова О. З., Коронина Е. В., Высокомол. соед., **5**(11). 1603(1963).

[31] Хафизов Х. Х., Смирнов С. Р., Авт. свид. СССР 199861, (1967).

[32] US 2625568(1953), (Standard Oil Development); *CA*, **48**, (2)(1954).

[33] US 2716096(1955), (Esso Research Engineering).

[34] "Лакокрасочные материалы, сырьё и полупродукты", Госхимиздат, стр. 291, 295, 301, 1961.

[35] US 3354227(1967), (Chemische Werke Witten).

[36] US 3051760(1968), (Dow. Chem. Co.).

[37] DE 676117(1939).

[38] US 2136929(1938).

[39] FR 1330695(1963); *CA*, **60**, 2833h(1964).

[40] *Chem. Eng.*, **174**, 141(1960).

[41] *Angew Chem.*, **75**(14), 662(1963).

[42] 工業化学雜誌, **70**(11), 2081(1967).

[43] 日本化学協会誌, **21**(8), 611(1963).

[44] Сучков, В. В., Досовицкий, Е. И. идр., Авт. свид. СССР 147590, (1961).

[45] *Petrol. Ref.*, (11), 225(1959).

[46] US 2468982(1949), (Goodrich); *CA*, **43**, 5424.

[47] *Hydrocarbon Proc.*, **40**(11), (1961).

[48] Anderson, E. V., *Chem. Engng News*, **51**(5), (1973).

[49] US 2775620(1958), (Shell Development Co.).

[50] 晨光化工厂编，《聚碳酸酯》，燃料化学工业出版社，北京，1973年。

[51] 石化部科技情报所，石油化工科技资料(有机化工)，(2) 1976年。

[52] *Industrial and Engineering Chemicstry*, **54**(12), 29(1962).

[53] US 3073868(1962), (Hooker Chem. Co.).

[54] US 3673262(1972), (Hooker Chem. Co.).

[55] 《美国石油化学工业技术与经济》，467页，石油化学工业出版社，北京，1977年。

[56] *Hydrocarbon Proc.*, **44**, **46**, **48**, **50**, **52**(11), (1965～1973).

[57] FR 1342760(1965), (Progil); JP 657186(1965).

[58] *Hydrocarbon Proc.*, **48**(11), (1969).

[59] US 3242219 (1966), (Union Carbide); GB 849965(1956).

[60] US 3634341(1972), (Dow Chemical Co.).

[61] US 3760006(1973), (Dow Chemical Co.).

[62] US 3394089(1968), (Dow Chemical Co.); FR 1575847(1972).

[63] GB 1183564(1970), (Dow Chemical Co.).

[64] US 3049568 (1963), (Union Carbide); GB 937072 (1960); DE 1178078(1964).
[65] US 3153001(1964), (Union Carbide).
[66] US 3049569(1963), (Union Carbide).
[67] US 1010824(1912), (Union Carbide).
[68] NL 67 08809(1968), (BASF).
[69] US 3169996(1965), (Allied Chemical Co.).
[70] DE 2061531(1972), (Shell International Research).
[71] US 3192270(1965), (Bayer); GB 829207 (1960); DE 1027205(1960).
[72] US 2791616(1957), (Shell Development Co.).
[73] 特許公報 昭36-23335(1961), (三井東圧化学株式会社).
[74] US 2623908(1950), (Dow Chemical Co.).
[75] *Hydrocarbon Process*, **54**(11), (1975).
[76] 公開特許公報 昭48-97853(1973), (三井東圧化学株式会社).
[77] GB 1394957(1972).
[78] US 2806068(1957); GB 765514(1957).
[79] US 3207795 (1965), (Hooker Chemical Co.); GB 1035230(1965); FR 1357140(1966); BE 628924(1964).
[80] US 3493622(1970), (Gulf).
[81] GB 795236(1958); *CA*, **53**, 200d(1959).
[82] GB 975863(1964), (Hooker Chemical Co.).
[83] NL 103426(1962).
[84] GB 946322(1964).
[85] 特許公報 昭49-48545(1974), (三菱瓦斯化学株式会社).
[86] US 3359281(1968), (Hooker Chemical Co.).
[87] US 3219549(1965), (Hooker Chemical Co.).
[88] FR 1374477(1964), (Hooker Chemical Co.).
[89] DE 1254637(1963), (Hooker Chemical Co.).
[90] GB 890432(1962), (Bayer AG).
[91] GB 1022583(1963), (Monsanto Co.).
[92] US 3290390(1966), (Hooker Chemical Co.).
[93] GB 1071486(1967), (Hooker Chemical Co.).
[94] RO 301688(1965), (Hooker Chemical Co.).
[95] BE 665776(1966), (Hooker Chemical Co.).
[96] FR 1244796(1967), (Union Carbide).
[97] JP 664454(1966), (Union Carbide).
[98] GB 1010284(1965), (Union Carbide).
[99] FR 82508(1964).
[100] Верховская, З. Н., авт. свид. СССР 303314(1970).
[101] 特許公報 昭49-25260(1974), (三井東圧化学株式会社).
[102] 样本, 三井東圧化学株式会社双酚 A 生产工艺。
[103] 样本, Rhone Poulenc 双酚 A。
[104] Brydie, Z. E., *Analytical Chemistry*, **40** (14), 2212 (1968).
[105] 山东化学研究所, 塑料工业, (3), (1975)。
[106] Егорова, Н. Ф., ЖАХ., **21**, вып. (12), 1504(1966).
[107] Егорова, Н. Ф., ЖАХ., **23**, вып. (6)(1968).
[108] Егорова, Н. Ф., ЖАХ., **23**, вып. (7)(1968).
[109] プラスチックス, **28**(10), 7(1977).
[110] 化学経済, 臨時増刊, 42(1991. 8).
[111] 化工部科技情报研究所, 《化工产品手册·有机化工原料》, 下册, 81页, 化学工业出版社, 北京, 1985年。
[112] ASTM 1045(1958).
[113] 上海染化二厂、上海市合成树脂研究所, "双酚 A 技术条件和检验方法", 1975年。
[114] *J. Chemical Engineering*, **102**, 3945(1963).

shuiboli

水玻璃　Water Glass

见硅化合物　1. 无机硅化合物。

shui

水 Water

龙荷云 南京化工大学(1.)
黄仕华 南京化工大学(2.)
王镇浦 南京化工大学(3.)
姚 成 南京化工大学(3.)

1. 综论 …… 1088
1.1. 水资源分布 …… 1088
1.2. 淡水在国民经济发展中的地位 …… 1089
1.3. 水的法规制定和管理政策 …… 1089
2. 性质 …… 1089
2.1. 结构 …… 1090
2.1.1. 水分子 …… 1090
2.1.2. 冰 …… 1090
2.1.3. 水蒸气 …… 1091
2.1.4. 液体水 …… 1092
2.2. 物理和化学性质 …… 1092
2.2.1. 物理性质 …… 1092
2.2.2. 化学性质 …… 1095
2.3. 天然水 …… 1096
2.3.1. 岩石的循环及风化过程 …… 1096
2.3.2. 生物化学循环和氧化还原过程 …… 1098
2.3.3. 化学组成 …… 1099
2.3.4. 化学形态 …… 1101
2.3.5. 水的分类 …… 1102
3. 分析 …… 1103
3.1. 概述 …… 1103
3.2. 物理性质 …… 1103
3.2.1. 温度 …… 1103
3.2.2. 电导率 …… 1103
3.2.3. 颜色 …… 1103
3.2.4. 浊度 …… 1103
3.2.5. 臭和味 …… 1103
3.2.6. 溶解固体 …… 1104
3.2.7. 悬浮固体 …… 1104
3.2.8. pH值 …… 1104
3.3. 无机阴离子 …… 1104
3.3.1. 氯化物 …… 1104
3.3.2. 氟化物 …… 1104
3.3.3. 溴化物和碘化物 …… 1104
3.3.4. 硝酸盐和亚硝酸盐 …… 1104
3.3.5. 硫酸盐和亚硫酸盐 …… 1105
3.3.6. 磷酸盐 …… 1105
3.3.7. 氰化物 …… 1105
3.3.8. 碱度(总碱度、碳酸盐和碳酸氢盐) …… 1105
3.3.9. 硼酸盐 …… 1105
3.3.10. 硅酸盐和二氧化硅 …… 1105
3.3.11. 阴离子的离子色谱分离测定 …… 1105
3.4. 无机阳离子 …… 1106
3.4.1. 钾和钠 …… 1106
3.4.2. 铵氮 …… 1106
3.4.3. 钙、镁和水的硬度 …… 1106
3.4.4. 铁 …… 1106
3.4.5. 锰 …… 1106
3.5. 痕量元素 …… 1106
3.5.1. 铝 …… 1106
3.5.2. 砷 …… 1106
3.5.3. 锑 …… 1106
3.5.4. 铍 …… 1107
3.5.5. 铅、镉、铜和锌 …… 1107
3.5.6. 铬 …… 1107
3.5.7. 镍 …… 1107
3.5.8. 汞 …… 1107
3.5.9. 硒 …… 1107
3.5.10. 银 …… 1107
3.5.11. 铀 …… 1107
3.5.12. 痕量元素的ICP-AES同时测定 …… 1107
3.6. 无机气态物质 …… 1107
3.6.1. 溶解氧 …… 1107
3.6.2. 二氧化碳 …… 1108
3.7. 有机化合物 …… 1108
3.7.1. 化学需氧量 …… 1108

3.7.2. 生化需氧量 …… 1108
3.7.3. 总有机碳 …… 1108
3.7.4. 凯氏氮和有机氮 …… 1108
3.7.5. 矿物油 …… 1108
3.7.6. 芳烃和多环芳烃 …… 1108
3.7.7. 挥发性卤代烃 …… 1108
3.7.8. 酚指数 …… 1108
3.7.9. 有机磷 …… 1109
3.7.10. 农药 …… 1109
3.7.11. 有机水处理剂 …… 1109
3.7.12. 表面活性剂 …… 1109
3.7.13. EPA 水中优先检测有机污染物的色谱分析 …… 1109
3.8. 生物分析 …… 1109
3.8.1. 微生物 …… 1109
3.8.2. 细菌总数 …… 1109
3.8.3. 总大肠杆菌 …… 1109
3.8.4. 粪便大肠杆菌 …… 1109
3.8.5. 粪便链球菌 …… 1109
3.8.6. 沙门氏菌 …… 1110
参考文献 …… 1110
基本参考文献 …… 1111

1. 综　论

水是地球上各种生物赖以生存的重要物质条件，又是构成环境的要素，与国计民生关系极大。

当前随着地球上人口的急剧增长，人类对工业、农业和生活用水的需求也在迅速增长，而人类对水环境的污染也日益严重，因此充分了解水资源的分布、水对国民经济发展的制约，重视水资源的保护，合理使用水资源，历行节约用水方针，推广各种节水技术，做好各项水处理工作，防止水环境的污染是非常必要的。

1.1. 水资源分布

水是地球上分布最广的自然资源之一。它以气、液、固三种状态广泛存在于自然界。在大气、地表、地下、各种动植物、土壤、矿物、甚至岩石中都存在。

据统计地球上水的总量约有 $1.4\times10^{15}m^3$，绝大部分以液态聚集在海洋中，它覆盖着 70%以上的地球表面。此外，还集中分布在地表上各个江河、湖泊、沼泽中，这些均称为地表水。液态水还集中分布在地表下各种地质岩层中，形成地下水，开采出来即为通常的井水。气态水则以蒸汽和云的形式在大气天空中流动着，气候条件变化时，可以形成液态水即雨水，也可以凝成固态水即雪花等。而在地表的固态水则以冰川和积雪形式分布在各大山川和顶峰，这种冰川积雪常年基本不融。除此外，在各种生物机体中、矿物岩石和土壤中都含有不少水分，由此可见，水在地球上确实是遍及各地，分布极广的自然资源。

虽然水资源分布广，量大，但对人类有用的淡水资源却很有限，只占全球总水量的 3%，其余 97%是不能直接用于人类生存的海水。而 3%淡水资源中能直接被开采利用的又只占 0.3%左右。即只占相当于地球总水量的万分之一左右。

淡水资源在世界各国分布也是极不均衡的，表 1.1 为世界部分国家淡水资源总量、人均淡水资源量比较表。

表 1.1　淡水资源总量、人均淡水资源量比较表

国　家	水资源年均总量，10^8m^3	国　家	人均水资源量，m^3
巴　西	51912	加拿大	145900
前苏联	43400	新西兰	107000
加拿大	31220	巴　西	56000
美　国	29702	澳大利亚	27600
中　国	28000	智　利	18100
印　度	16780	前苏联	17800
巴基斯坦	14390	美　国	14280
日　本	5206	巴基斯坦	10950
墨西哥	3900	墨西哥	7270
澳大利亚	3450	日　本	5020
新西兰	3000	法　国	3960
法　国	2900	意大利	3920
智　利	1770	西班牙	3160
英　国	1600	印　度	3050
意大利	1590	英　国	2900
西班牙	1060	埃　及	2530
埃　及	840	中　国	2380

由表 1.1 可知，中国淡水资源虽居世界第五位，但按人均占有量来说，据统计只有世界人均占有量的四分之一，排到第 88 位。由此可见中国水资源并不丰富。据统计，中国 300 多个大中城市中有 180 多个缺水，特别严重的有 110 多个。

联合国有关部门最近曾指出，水资源短缺已渐成国际问题。亚洲的中国、印度尼西亚、巴基斯坦、孟加拉、越南等国家已出现水危机，非洲一些国家则因长期干旱无水，粮食严重短缺。特别是中东地区，水资源减少会引起各种矛盾。据联合国教科文组织调查结果，到 90 年代末全世界淡水需求量将增加 25%。为此世界各国专家都

在大声疾呼，为了防止水危机，保护现有淡水资源，防止水环境的污染，制止世界各地湖泊和河流水质恶化，人类必须全力以赴地对待日常用水问题，把水资源看成是大家拥有的共同财富，同时更应看到水已是世界上越来越少的一种资源。

1.2. 淡水在国民经济发展中的地位

人类在自身发展过程中，对淡水的需求首先是生活用水，其次是农业用水和工业用水。

生活用水主要是饮用水，所占比例虽很小，但要求却很高。随着人口的增长和人类文明进化程度的提高，生活用水量也随之增加，不仅要有干净的饮用水，还需大量洗涤用水，洗澡水和清彻的游泳池水等，这就为城乡自来水提出了越来越多的用水量要求。

民以食为天，没有粮食，民不能生，种粮没有淡水也不行，据统计世界各国农业用水量约占人类总用水量的60%～70%，粮食产量的增长直接受到淡水资源的制约。

人类要改善生活，提高生活质量，离不开工业的发展。环顾各行各业，几乎没有哪一种工业不用水，如化工、化肥、农药、石油、电力、冶金、纺织、轻工、制药、食品、采矿、造纸、机械、甚至高楼大厦的空调等，这些行业用水量都非常可观。表 1.2 为某些工业所需用水量的概况。

表 1.2　某些工业产品用水量

产　品	用水量，m^3/t	产　品	用水量，m^3/t
钢　铁	300	合成橡胶	125～2800
铝	160	合成纤维	600～2400
煤	1～5	棉　纱	200
石　油	4	毛 织 品	150～350
煤　油	12～50	醋　酸	400～1000
化　肥	50～250	乙　醇	200～500
硫　酸	2～20	烧　碱	100～150
炸　药	800	肉类加工	8～35
纸　浆	200～500	啤　酒	10～20

总之，水资源的丰富与否，制约粮食的增长，也制约了各种工业的发展，影响到人类文明程度的提高。可以说水已成为国民经济能否长足增长的关键因素。据统计我国由于许多城市缺水，每年经济损失达到 1200 多亿元人民币。

1.3. 水的法规制定和管理政策

水在自然界虽然以三态形式存在，但并不是静止不动的，在太阳辐射和地心引力等的影响下，它们不停地流动和转化。海洋、湖泊等水面受太阳的照射而蒸发，蒸汽升入天空为云，在适当条件下又降落为雨或雪等，称为降水。降落在陆地上的水又分成两路流动，一路在地面上汇集成江河湖泊，称为地面径流；另一路渗入地下，形成并补充地下水层或水流，称为地下渗流。最后这二路水流除在原处集聚和流动外都流入海洋。高山冰川融化的水常是河流湖泊的发源地，源源不断地补充水源。地面森林草原、动植物机体也会蒸发水分。大自然中存在的水始终这样周而复始地运动着，构成水的自然循环。因此，在自然界中水是无法增产的。

水在自然循环过程中，地表淡水污染得愈多，可用的干净水就愈少。地下水开采得过量而补充水又不足时，地下水位就会不断下降，甚至枯竭或海水入侵咸化不能使用。中国名城西安，历史上曾有八水绕长安的美称，而现在连水井已出现枯竭。又如江南水乡的常州，由于地表运河水及一般支流均被污染无法饮用，只好大量抽取地下水，历史上曾记载常州地下水位为 0.9m，而到 90 年代初地下水位已下降到 90m。目前许多地方河流被污染，就连中国的长江也面临着污染的困扰，威胁着城市自来水取水地段的合格率。长此以往，人类将无可用的干净水。

为了人类自身的生存，也为了子孙后代的繁衍，保护水资源，保护水环境，减少污染，节约用水，治理污水已成为全世界人类面临的共同问题。为此世界各国都根据自身的国情，制定了各种水的法规和用水标准、排放标准以及管理方法。

中国根据国情，首先在宪法中明确规定了水是国家资源，改变了水是取之不尽，用之不竭，任人取用的观念。接着在 1988 年 7 月 1 日又正式颁布了《水法》。指出水资源包括地表水和地下水。水资源属于国家所有。实行有偿使用、计划用水、取水申请许可等制度。并实行抽取地下水和从江河、湖泊取水交纳水资源费的管理办法。自《水法》公布后，依法用水、依法治水成为国策。与此相应各部门、地区还分别制定各种用水标准、取水标准、排污标准以及环保法等。这些部门还根据各自特点制定相应的计划用水、收取水资源费、排污费等管理办法。并开展降低水的消耗量、提高水的重复利用率活动，推广各项节约用水的先进技术和各种行之有效的水处理方法。

2. 性　质

天然水的分布和循环所构成的水圈，是地球区别于邻近星球的一个显著特征。

水的应用是多方面的。它是一种宝贵的自然资源，是人类生活和工农业生产不可缺少的物质；它是生物体构成和新陈代谢的基础，与生命的关系极为密切；它是环境化学反应中的溶剂、参加者和物质输送的介质。水的这些作用是由它的性质，特别是它的结构引起的特异性质所决定的。

天然水含有无数矿物质和部分生命层。其中，生物与

非生物环境是相互作用的。物质在水和沉积物中化学形态和分布，强烈受到这种作用的影响。

2.1. 结　构[2.1~2.8]

2.1.1. 水分子

水分子是由一个氧原子和二个氢原子组成的，普通水的分子式为 H_2O，其结构已被精确测定：

键长	95.72pm
键角	104.52°
偶极矩	$6.14\times10^{-30}C\cdot m$
平均四极矩	$-18.68\times10^{-40}C\cdot m^2$
平均极化率	$1.444\times10^{-24}cm^3$
离解能 (H—OH)	498 kJ/mol
(O—H)	427.5kJ/mol

水分子有一个二次旋转轴 c_2 和二个通过该轴且相互垂直对称面 σ_{yz} 和 σ_{xz} 及衡定元素（即不动）E。这些元素使水分子具有 c_{2v} 点群对称性（图 2.1）。利用对称性原理可以说明水分子构型及光谱等许多问题。

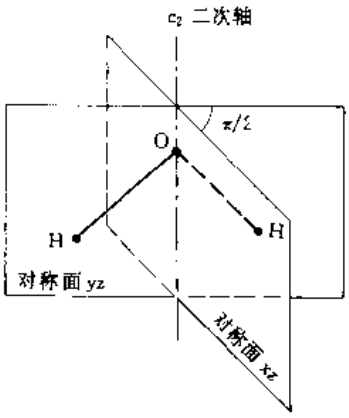
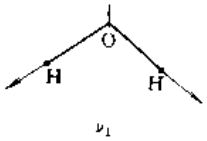
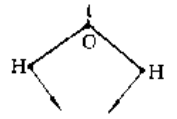
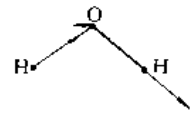


图 2.1　水分子的对称性

水分子是非线性三原子分子，它有三种简正振动方式，其主要性质列于表 2.1。

水分子可看作按四面体分布的电荷体系（图 2.2）。根据价层电子对互斥理论（VSEPR），水分子有四对价键电子，其中两对为成键电子，两对为孤对电子，在空间形成四面体构型。由于氧的电负性（3.5）大于氢的电负性（2.1），所以两个氢原子指向四面体的两个顶点显示正电性，而氧原子的两对孤对电子指向四面体的另外两个顶点显示负电性，从而构成了一端带正电而另一端带负电的极性分子。由于水分子偶极矩很大，故它的极性很强。当许多水分子彼此间充分接近时，一个水分子中氢原子吸引邻近一个水分子中氧原子而生成所谓的氢键。氢键几乎影响了水的所有物理性质。

表 2.1　水分子的简正振动

方　式	名　称	波数 cm^{-1}	红外吸收	拉曼效应
 ν_1	全对称伸缩振动(A_1)	3656.65	活性	极化(p)
 ν_2	全对称弯曲振动(A_1)	1594.59	活性	极化(p)
 ν_3	反对称伸缩振动(B_1)	3755.79	活性	退极化(dp)

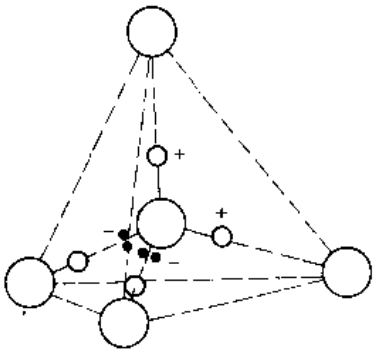


图 2.2　水分子的电荷分布

2.1.2. 冰

常压下由液体水可形成普通的六方晶系冰-I（图 2.3）。冰-I 有确定的结构组成，O—H 键距离为 101pm，

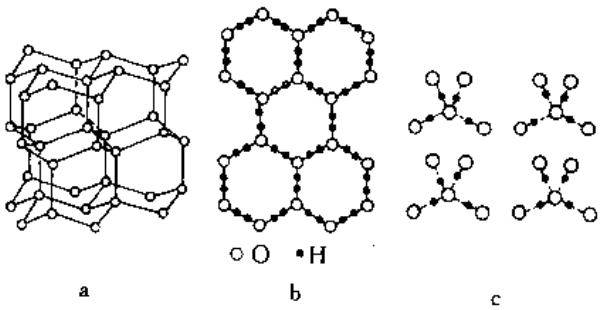


图 2.3　冰-I 结构

a. 鳞石英 SiO_2 型六方晶格（仅仅是 H_2O 中 O 原子位置，实线为 O—H…O 中 O 与 O 的距离）；

b. 六方晶格的六次轴方向投影（H 有两个统计分布位置）；

c. H_2O 分子的 4 种统计分布状态

HOH 键角为 104.5°；冰中每个水分子用氢键与其他邻近的四个水分子相连；在毗连的氧原子之间，一个氢原子具有两种统计分布状态，分别距一个氧原子 101pm 和另一个氧原子 175pm 处；每个氧原子有两个近的和两个远的氢原子，它们之间即水分子有 6 种统计分布状态，且每种分布的可能性均相等。冰-Ⅰ结构中有很大空隙，这是该结构中每个水分子具有四面体分布的氢键引起的。正是这种结构使冰比水的密度小，冰能浮在水面上，从而使生物在冬天能够生活在河水中。

在 133～153K 的真空中，即可由水蒸气直接结晶立方晶系的冰-I_c。在 153K 以上，冰-I_c 不如冰-Ⅰ稳定。在相图中，冰-I_c 和冰-Ⅰ处于同一相区。

高压下尚可形成一系列不同晶型的冰，它们分别为：

Ⅰ　Ⅲ　Ⅳ　Ⅴ　Ⅵ　Ⅶ

↓　　↓

Ⅸ　　Ⅷ

其中Ⅸ和Ⅷ分别为Ⅲ和Ⅶ的低温晶型。图 2.4 是水和冰的相图，表 2.2 和表 2.3 分别列出了 H_2O 的三相点和冰-冰转变热力学。

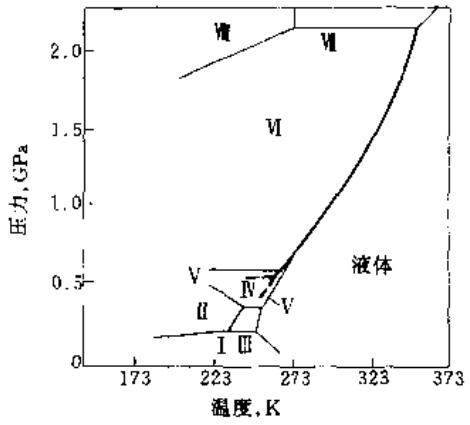


图 2.4　水和冰的相图

表 2.2　H_2O 的三相点

平　衡　相	温度，K	压力，GPa
冰-Ⅰ——液体——水蒸气	273.16	6.1×10^{-7}
冰-Ⅰ——液体——冰-Ⅲ	251.15	0.207
冰-Ⅰ——冰-Ⅱ——冰-Ⅲ	238.45	0.213
冰-Ⅱ——冰-Ⅲ——冰-Ⅴ	248.85	0.344
冰-Ⅲ——液体——冰-Ⅴ	256.15	0.346
冰-Ⅴ——液体——冰-Ⅵ	273.31	0.626
冰-Ⅵ——液体——冰-Ⅶ	354.75	2.20
冰-Ⅵ　冰-Ⅶ——冰-Ⅷ	约 278.15	2.1

2.1.3.　水蒸气

水蒸气是实际气体。实际气体分子间存在着吸引力。对于极性水分子来说，它包括偶极与偶极间的吸引力、偶极与诱导偶极间吸引力以及色散力。根据范德华理论，包括水蒸气在内的实际气体偏离理想气体状态方程是由于两种因素造成的，一是实际气体压力较高时分子间存在着吸引力，二是实际气体分子本身的体积不能忽略。若从实际气体所测得的压力 p 和体积 V 分别加上修正项 a/V^2 和减去 b 后即可代入理想气体状态方程：

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=nRT$$

式中 a 和 b 是常数。对于水蒸气，$a=0.5536\text{J}\cdot\text{m}^3/\text{mol}^2$，$b=30.49\times10^{-6}\text{m}^3/\text{mol}$。

被广泛应用于实际气体的还有维里方程。

$$\frac{pV}{RT}=1+\frac{B(T)}{V}+\frac{C(T)}{V^2}+\cdots$$

式中的 $B(T)$ 和 $C(T)$ 分别称作第二维里系数和第三维里系数。就其物理意义来说，$B(T)$ 是考虑到每一对分子间的作用力，$C(T)$ 是考虑到每三个分子群中每两个分子间的作用力，其余类推。如果一旦知道分子间力随分子间距离而变化的函数式，则可从理论上计算各级维里系数。对于水蒸气，$B(T)$ 和 $C(T)$ 与 T 的变化关系分别见图 2.5 中的 a 和 b。由图可知，在 372～733K 之间，$B(T)$ 是

表 2.3　冰-冰转变热力学

过　程	温度，K	压力，GPa	摩尔体积变化 (ΔV) cm^3/mol	摩尔熵变 (ΔS) J/(K·mol)	摩尔焓变 (ΔH) J/mol	摩尔内能变化 (ΔV) J/mol
从冰-Ⅰ到冰-Ⅱ	238.15	0.213	−3.92	−3.18	−753.12	79.50
Ⅰ　Ⅲ	251.15	0.208	−3.27	1.67	393.30	1071.10
Ⅱ　Ⅲ	249.15	0.344	0.26	5.10	1271.94	1184.07
Ⅱ　Ⅴ	249.15	0.344	−0.72	4.85	1205.00	1451.85
Ⅲ　Ⅴ	256.15	0.346	−0.98	−0.293	−71.13	267.78
Ⅴ　Ⅵ	273.31	0.626	−0.70	−0.0418	−16.74	422.58
Ⅵ　Ⅶ	354.75	2.2	−1.05	约 0	约 0	2301.20
Ⅵ　Ⅷ	约 278.15	约 2.1		约−4.23	−1179.89	
Ⅶ　Ⅷ	约 278.15	约 2.1	0.000±0.0005	约−3.89	−1087.84	−1087.84

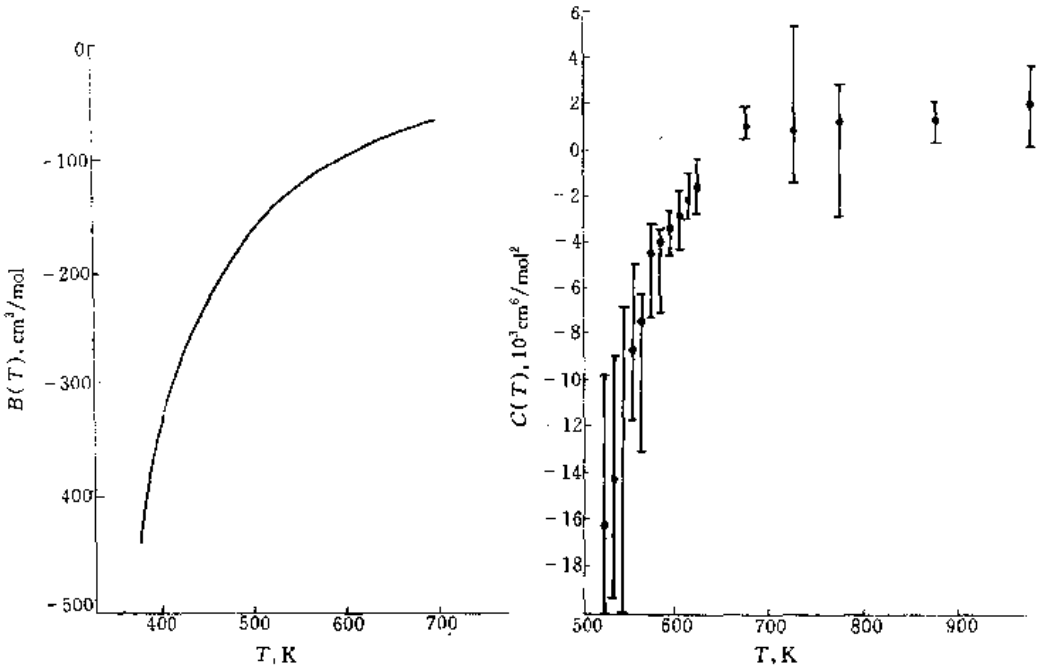


图 2.5　水蒸气的维里系数

a. 水蒸气的第二维里系数随温度变化；b. 水蒸气的第三维里系数随温度变化

负值，且随温度升高而增大；在 650K 以下，$C(T)$也是负值，且随温度的降低而迅速减小。

2.1.4. 液体水

液体水的结构远未解决，当前对水的理论模型众说纷纭。

网状结构模型认为，液体水依然保持着冰-I 的结构，只不过略加膨胀，空旷骨架中的空隙有所加大而已。这种结构中存在着足够的填隙水分子(理论计算表明，骨架水分子与填隙水分子数目之比为 4∶1)。填隙水分子使液体水的密度比冰的高。

混合物模型认为，液体水中有限数目的、性质截然不同的物种彼此处于平衡中，这种平衡通过氢键的生成和破坏来维持。最简单的混合物模型即两种状态模型假定，单体物种与高聚体物种处于平衡状态，且单体水分子作为填隙物存在于水的高聚体的晶格中。

以上所讨论的两种模型或其他模型，均可定性地解释液体水的大部分性质。

2.2. 物理和化学性质[2.9~2.13]

2.2.1. 物理性质

水在各种状态时的主要物理性质汇总列于表 2.4。

摩尔定压热容 C_p 及由 C_p 导出的热力学函数与温度的关系见图 2.6。由该图不难看出，液体水的摩尔热容约为 0℃冰或 100℃的水蒸气的摩尔热容数值的 2 倍，它除了在 35℃附近有一最大值外基本上是一常数。在所有液体和固体物质中，水具有最大的摩尔热容。因此大的天然水体可以调节气温，使其变幅不致于过分剧烈。

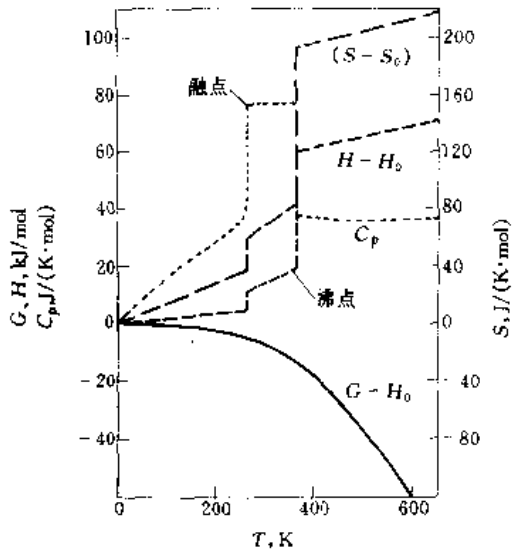


图 2.6　H_2O 的热力学函数

在 0～TK 之间，焓、熵和吉布斯自由能可通过 C_p 的数值积分得到，其表达式分别为：

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT + \Delta H_{ps}$$

表 2.4　101.325kPa 下 H_2O 的主要物理性质

生　　质	数　据
水蒸气	
分子量	18.015
生成热($\Delta H_f^\ominus$)(298.15K),kJ/mol	−241.818
生成吉布斯自由能($\Delta G_f^\ominus$)(298.15K) kJ/mol	−228.572
摩尔熵($S^\ominus$)(298.15K),J/(K·mol)	188.825
摩尔热容($C_p^\ominus$)(298.15K),J/(K·mol)	33.577
比容(373.15K),cm^3/g	1729.6
粘度(373.15K),μPa·s	12.8
介电常数(383.15K)	1.0126
热导率(383.15K),W/(m·K)	2.44×10^{-2}
在空气中扩散系数(373.15K),m^2/s	3.80×10^{-5}
声音的传播速度(373.15K),m/s	405
水	
生成热($\Delta H_f^\ominus$)(298.15K),kJ/mol	−285.830
生成吉布斯自由能($\Delta G_f^\ominus$)(298.15K) kJ/mol	−237.129
摩尔熵($S^\ominus$)(298.15K),J/(K·mol)	69.91
摩尔热容($C_p^\ominus$)(298.15K),J/(K·mol)	75.291
表观密度(298.15K),g/cm^3	0.99707
最大密度时温度,K	277.13
粘度(298.15K),mPa·s	0.8949
介电常数(298.15K)	78.54
表面张力(298.15K),N/m	0.07214
热导率(293.15K),W/(m·K)	0.598
电导率(298.15K),S/m	$<10^{-6}$
等温压缩系数(298.15K),m^2/N	4.57×10^{-10}
声音的传播速度(298.15K),m/s	1496.3
冰	
摩尔热容(C_p)(273.15K),J/(K·mol)	37.11
表观密度(273.15K),g/cm^3	0.9168
热导率,W/(m·K)	2.10
等温压缩系数(273.15K),m^2/N	1.2×10^{-10}
线膨胀系数(253.15～272.15K),K^{-1}	5.27×10^{-5}
体膨胀系数(253.15～272.15K),K^{-1}	1.125×10^{-4}

表 2.5　H_2O 的相变热力学

性　　质	熔化	蒸发	升华
温度,K	273.15	373.15	273.16
摩尔热容变化(ΔC_p),J/(K·mol)	37.28	−41.93	
摩尔焓变(ΔH),kJ/mol	6.01	40.66	51.06
摩尔熵变(ΔS),J/(K·mol)	22.00	108.95	186.92
摩尔内能变化(ΔU),kJ/mol	6.01	37.61	48.79
摩尔体积变化(ΔV),cm^3/mol	−1.621	3.01×10^4	

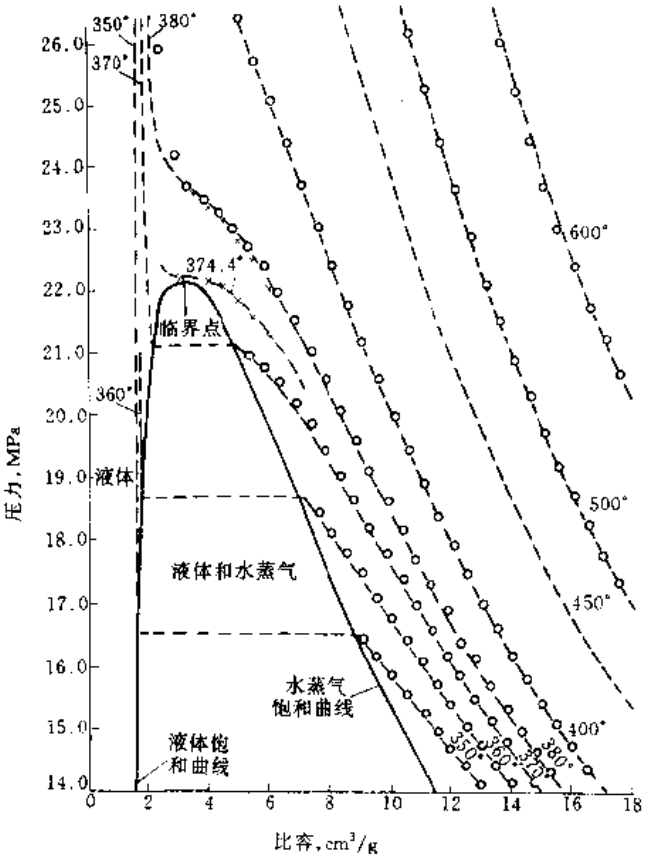


图 2.7　H_2O 在临界点附近的 p-V 图

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T}dT + \Delta S_{pc}$$

$$G_T - G_0 = H_T - H_0 - TS_T$$

以上二式中，pc 表示相变，其有关的热力学数据列于表 2.5；冰-Ⅰ在 0K 时并非是完全有序的，故 S_0 不等于零；因为 $G=H-TS$，故 $G_0=H_0$。

水在临界点附近的压力与体积的关系（图 2.7）表明，水的临界温度、临界压力和临界体积分别为 374.15℃、22.135MPa 和 59.1cm^3/mol；在临界点之上，同温同压的水和水蒸气在性质方面的差异就消失了。

水和冰-Ⅰ在 101.325kPa 下密度与温度的关系（图 2.8）指出了，液体水在 3.98℃时有最大的密度（0.999973g/cm^3）。水的这种特异性质在控制海洋和湖泊的温度分布和垂直循环方面起着重要作用。此特性可由热膨胀和振动这两种截然相反的因素来解释。随着温度的升高，水的四配位氢键结构进一步解体，体积缩小而密度增大；同时，分子内的非简正振动的振幅增加，扩大了体积使密度减小。在 4℃以下，第一种因素起主导作用，在 4℃以上，则是第二种因素起主导作用。因此，在 3.98℃时两种因素消长结果使水有最大密度。

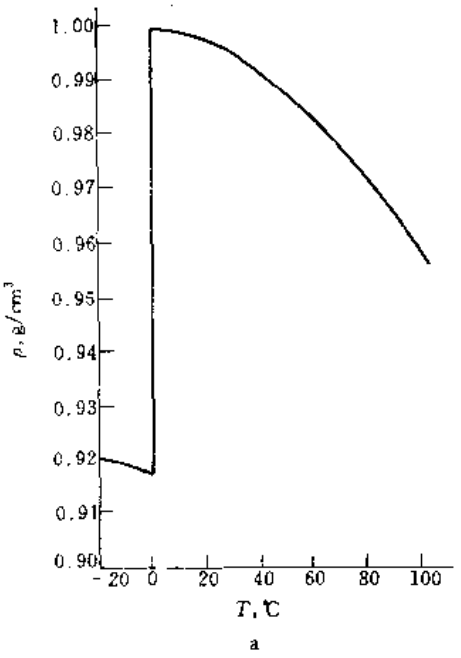


图 2.8 冰和水的密度

a. 冰和水密度随温度变化；b. 最大密度区域

水的等温压缩系数的特异性质也可由上述因素来解释。在 101.325kPa 时，0～46℃水的等温压缩系数逐渐减小，到 46.5℃附近有最小值（图 2.9）。水的这种最小等温压缩系数的现象在其他液体中是看不到的。随着压力的增加，水的这种特异现象变得愈不明显了，当达到 300MPa 时它即消失了。

粘滞系数是水流阻力的一种量度。粘滞定律可表示为：

$$\tau=\eta\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}$$

式中 τ ——剪切应力；

$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}$ ——垂直在速度方向上的速度梯度；

η ——流体的粘滞系数，又称动力粘度，简称粘度。

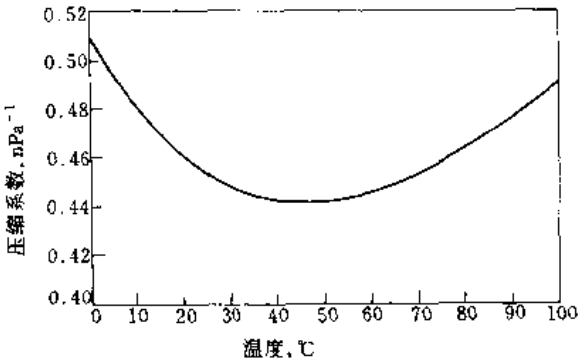
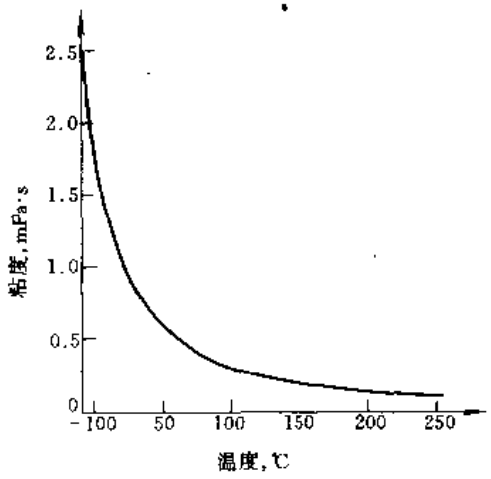


图 2.9 水的压缩系数

液体的粘度一般随压力增加而增加，但水的粘度却和它的许多性质一样表现出它的特异性质。在温度低于 30℃时，水的粘度随压力的增加而减小，经过最小值后又逐渐变成随压力的增加而增加的正常趋势（图 2.10）。



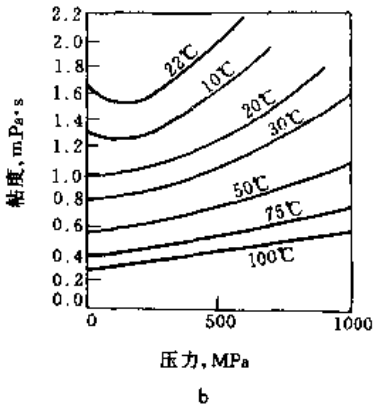


图 2.10 水的粘度

a. 水的粘度随温度的变化；b. 水的粘度随压力的变化

表面张力是作用于液体表面任意两相邻部分之间单位长度分界线上紧缩力，其方向与液面相切并与分界线垂直。表面张力是分子力的一种表现，它的形成与液面上分子受液体内部分子吸引使液面趋向收缩有关。水的表面张力与温度（℃）呈线性关系（图 2.11）。因为温度升高，物体膨胀，分子间的距离加大，同时分子的热运动也加剧，所以这两个因素导致了分子间吸引力减小，进而导致表面张力减小。另外，由于氢键的作用，内部水分子有把表面水分子拉向内部的强烈倾向，使水有很大的表面张力。

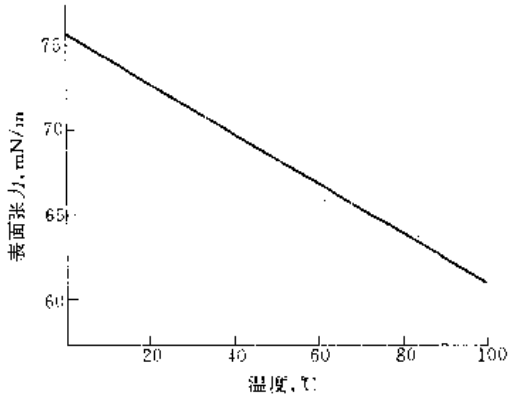


图 2.11　水的表面张力

声音在介质中的传播速度与该介质的密度和压缩性能即与温度和压力有关。声音在 0～100℃纯水中速度与温度的关系见图 2.12。声音有两种衰变方式。一是色散、散射和反射，描述的是方向上的变化；二是吸收和球形传播引起的收缩，描述的是能量的损失。海水中，除了密度和压缩性能外，盐分也影响声音的速度。声音在海水中被异常吸收（在淡水中没有这种情况）是由于被电解质特别是 $MgSO_4$ 的水合配合物强烈吸收所致。其实，声音在海洋中的传播是非常复杂的，因为海洋中温度、压力和盐分梯度较大。

综上所述，水具有一系列特异的物理性质。同族同类型化合物沸点和熔点一般随分子量增大而增高，而水比分子量较它大的同族氢化物沸点和熔点还要高；绝大多数物质凝固时体积缩小、密度增大，而水结冰时体积变大、密度减小；绝大多数物质的密度随温度的降低而增大，而水在 3.98℃时有一最大值；水在所有固体和液体

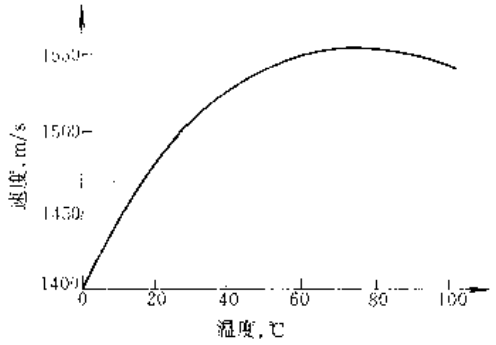


图 2.12　声音在纯水中传播速度

物质中摩尔热容最大；水在众多物质中介电常数和表面张力特别大。所有这些特异性质，都同水的强极性及其形成的氢键密切相关。

2.2.2.　化学性质

（1）水的热稳定性　水有很大的生成热，是一种非常稳定的化合物，但当温度高于 1000K 时，水蒸气分解为氢和氧。

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

这种由于加热而使物质分解过程称作热离解。在 101.325kPa 时水的热离解度（α）和温度关系见表 2.6。水的热离解需吸收热量，因此温度愈高热离解度也愈大，但即使在 3000K 时也只有 14.6%。

（2）水的 pε pH 图　pε 是氧化或还原反应平衡时电子活度的负对数（即 $p\varepsilon=-\lg a_e$），它是衡量溶液接受或迁移电子的相对趋势。较高的 pε 值表明有相对高的氧化趋势，而较低的 pε 值则表明有相对高的还原趋势。$p\varepsilon^{\ominus}$ 与氢标的还原电势 $E_H^{\ominus}$ 有下列关系式：

$$p\varepsilon^{\ominus}=\frac{F}{2.303RT}E_H^{\ominus}=\frac{E_H^{\ominus}}{0.0591}\quad(298.15K)$$

在环境科学中常用 $p\varepsilon^{\ominus}$（W）。$p\varepsilon^{\ominus}$（W）是指 pH=7.00 时氧化剂或还原剂活度为 1 的 $p\varepsilon^{\ominus}$ 值。

水的 pε-pH 图，指的是水的电化学反应的 pε 为纵坐标，水的 pH 为横坐标，作成的水体系的物相图（图 2.13）。该图中，ⓐ线表示 $p_{H_2}=101.325kPa$ 时电化学反

表 2.6　H_2O 的热离解

温度，K	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500	2750	3000
α，%	0.0000247	0.00133	0.0192	0.130	0.547	1.68	4.03	8.20	14.6

应

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

或

$$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$$

的平衡方程式 pε = −pH；ⓑ线表示 p_{O_2} = 101.325kPa 时电化学反应

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$$

或

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$$

的平衡方程式 pε = 20.78 − pH。当 pε 高于ⓐ线时 H_2O 或 H^+ 离子被还原产生 H_2，因此ⓐ线以下是 H_2 的稳定区；当 pε 高于ⓑ线时 H_2O 或 OH^- 离子被氧化产生 O_2，因此ⓑ线以上是 O_2 的稳定区；ⓐ与ⓑ线之间则是水的稳定区。

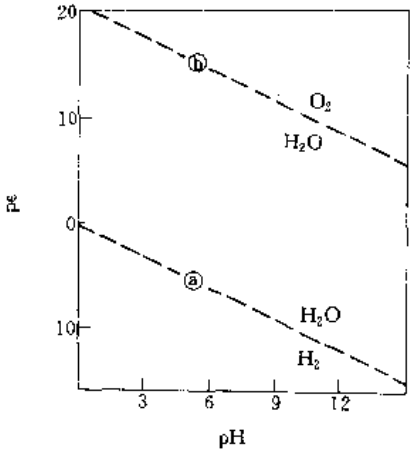


图 2.13　水溶液 pε-pH 图

由于任何水溶液的氧化还原体系的 pε-pH 关系均与水的氧化还原性质有关，因此水的 pε-pH 图是任何一种水溶液氧化还原体系 pε-pH 图的基础。

(3) 水的自电离　作为溶剂的水既能给出质子起酸的作用，又能接受质子起碱的作用，因此水是一种两性物质。由于水具有这种性质，所以水分子间也可发生质子的转移作用即水的自电离反应：

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

水合质子 H_3O^+ 通常可用 H^+ 离子代替，故电离平衡时的关系式可表示为：

$$[H^+][OH^-] = K_W$$

K_W 称作水的离子积常数。表 2.7 的数据表明，同一般弱电解质电离常数随温度升高而减小的趋势相反，水的离子积常数却随温度的升高迅速增大。这可能缘于升高温度时氢键受到破坏、解缔作用加强所致。

(4) 水与物质间的化学反应　水的强极性和高的介电常数，使许多物质在水中不仅有很高的溶解度，而且有很大的电离度。水中溶解的各种物质可以进行各种化学反应，而且也可以与溶剂水发生各种反应。

表 2.7　水的离子积

温度，℃	K_W	pK_W
0	0.12×10^{-14}	14.93
5	0.18×10^{-14}	14.73
10	0.29×10^{-14}	14.53
15	0.45×10^{-14}	14.35
20	0.68×10^{-14}	14.17
25	1.01×10^{-14}	14.00
30	1.47×10^{-14}	13.83
50	5.48×10^{-14}	13.26

注：$\lg K_W = -4470.99/T + 6.0875 - 0.017067T$ (T，K)。

在一定条件下，水能同 K、Ca 等许多活泼金属，Mg、Fe 等许多活泼性较差的金属，以及 F_2、Cl_2 等许多非金属单质反应；水也易与碱金属和部分碱土金属氧化物反应。

水能同许多盐发生水解反应。所谓水解反应就是由盐所电离的阳离子或阴离子与水作用生成 H^+ 或 OH^- 离子的反应，其主要规律是：NaCl 一类强酸强碱所组成的盐，无论阳离子还是阴离子都不发生水解，溶液的 pH=7；NH_4Cl 一类强酸弱碱所组成的盐，其阴离子水解产生 H^+ 离子，溶液的 pH<7；NaAc 一类弱酸强碱所组成的盐，其阳离子水解产生 OH^- 离子，溶液的 pH>7；NH_4CN 一类弱酸弱碱所组成的盐，其阳、阴离子都水解，溶液的 pH 取决于酸碱的相对强弱，酸强的，溶液的 pH<7，碱强的，pH>7。

水有很强的水合作用。很多物质在水中溶解时其分子或离子能与水相结合，生成水合物。水合物的形成过程称为水合作用。这是物质在水中溶解时普遍现象。

水是一种重要催化剂，没有痕量水，某些常见反应几乎不能进行。如在非常干燥情况下，钠在空气中不被氧化，氯与金属不能反应，氟化氢不能腐蚀玻璃。然而这些反应在平常都能迅速进行，正是由于有微量水蒸气存在的缘故。

2.3. 天然水

2.3.1. 岩石的循环及风化过程

地球表面和岩石圈最上层物质参与了地球的外生和内生循环。在外生循环中，在水和大气的直接影响下，热力学不稳定的火成岩发生破坏和分解，转变为沉积岩；在内生循环中，在热力、压力和液体迁移作用下，沉积岩转变为变质岩，与此同时，地球壳层发生褶皱作用、断层及逆断层作用，造山运动的地质变化，岩石逐渐熔融而生成岩浆，岩浆经结晶生成了火成岩，其挥发组分作为火山排出物放出。这就构成了岩石的循环。循环中，水是悬浮态和溶解态物质的输送介质和物质转化中的反应物，大气则提供了物质转化中的酸 (CO_2) 和氧化剂 (O_2)。图 2.14

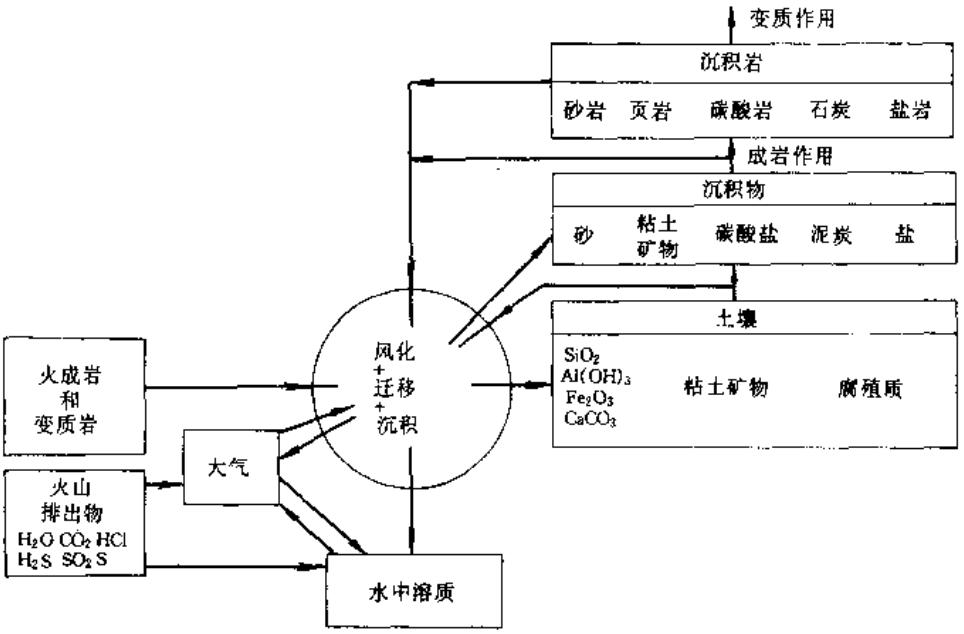


图 2.14　岩石循环与水循环的相互作用

简明地表示了岩石循环和水循环的相互作用。

天然水体的特性主要决定于它与岩石和大气间的化学风化反应。W. Stumm 和 J. J. Morgan 将 H_2O、CO_2 和各类岩石的化学风化反应分为三类，即同成分溶解反应（岩石被纯水或吸收有 CO_2 的弱酸性水溶解后全部生成了溶于水的离子或分子）、异成分溶解反应（岩石被纯水或吸收有 CO_2 的弱酸性水溶解后的产物中既有溶解态物质又有新生成的固态物质）和氧化还原反应。

同成分溶解反应：

$SiO_2(s)+2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$

石英

$CaCO_3(s)+H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+}+2HCO_3^-$

方解石

$Al_2O_3\cdot 3H_2O(s)+2H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_4^-+2H^+$

三水铝矿

$Mg_2SiO_4(s)+4H_2CO_3 \rightleftharpoons 2Mg^{2+}+4HCO_3^-+H_4SiO_4$

镁橄榄石

$Fe_2SiO_4(s)+4H_2CO_3 \rightleftharpoons 2Fe^{2+}+4HCO_3^-+H_4SiO_4$

铁橄榄石

$Mg_8Si_8O_{20}(OH)_4(s)+12H^++8H_2O \rightleftharpoons 6Mg^{2+}+8H_4SiO_4$

滑石

$Mg_3Si_2O_5(OH)_4(s)+6H^+ \rightleftharpoons 3Mg^{2+}+2H_4SiO_4+H_2O$

异成分溶解反应：

$MgCO_3(s)+2H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-+Mg(OH)_2(s)+H^+$

菱镁石　　水镁石

$Al_2Si_2O_5(OH)_4+5H_2O \rightleftharpoons 2H_4SiO_4+Al_2O_3\cdot 3H_2O$

高岭石

$NaAlSi_3O_8(s)+\frac{11}{2}H_2O \rightleftharpoons Na^++OH^-+2H_4SiO_4+\frac{1}{2}$

钠长石　　$Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$

$NaAlSi_3O_8(s)+H_2CO_3+\frac{9}{2}H_2O \rightleftharpoons Na^++HCO_3^-+2H_4SiO_4+\frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$

$CaAl_2Si_2O_8(s)+3H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+}+2OH^-+Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$

钙长石

$3KAlSi_3O_8(s)+2H_2CO_3+12H_2O \rightleftharpoons 2K^++2HCO_3^-$

钾长石　　$+6H_4SiO_4+KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2(s)$

云母

$7NaAlSi_3O_8(s)+6H^++20H_2O \rightleftharpoons 6Na^++10H_4SiO_4+3Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2(s)$

钠蒙脱石

$KAlSi_3O_8(s)+Na^+ \rightleftharpoons K^++NaAlSi_3O_8(s)$

$CaMg(CO_3)_2(s)+Ca^{2+} \rightleftharpoons Mg^{2+}+2CaCO_3(s)$

白云石

氧化还原反应：

$MnS(s)+4H_2O \rightleftharpoons Mn^{2+}+SO_4^{2-}+8H^++8e$

$3Fe_2O_3(s)+H_2O+2e \rightleftharpoons 2Fe_3O_4(s)+2OH^-$

赤铁矿　　磁铁矿

$FeS_2(s)+3\frac{3}{4}O_2+3\frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s)+4H^+$

黄铁矿　　$+2SO_4^{2-}$

$$PbS(s)+4Mn_3O_4(s)+12H_2O \longrightarrow Pb^{2+}+SO_4^{2-}+12Mn^{2+}+24OH^-$$

方铅矿

同成分溶解反应决定于水的pH值。大气中存在的或呼吸作用产生的CO_2溶于水后生成H^+离子，大大地加强了自然界广泛存在的碳酸盐的同成分溶解反应。

$$CaCO_3(s)+CO_2(g)+H_2O \longrightarrow Ca^{2+}+2HCO_3^-$$

异成分溶解反应主要由晶格配体间的交换引起。如高岭石的水解可看成是一部分硅酸根基团与OH^-离子之间的交换反应。实际上，在铝的四面体骨架结构中所有键都必须打开，才可能重新改组晶格排列，使铝具有高岭石中那样的6配位结构。

占优势的环境因素往往是岩石结构成分转移的决定因素。如1mol黄铁矿的氧化可生成4mol的酸，随之酸就会与岩石反应；由有机物产生的配位剂或螯合剂（Y）可使异成分溶解的变为同成分溶解反应，如：

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)+2Y^-+6H^+ \longrightarrow 2AlY^{2-}+2H_4SiO_4+H_2O$$

（可溶）

岩石的化学风化作用促进了岩石中元素的释放，其中的易溶部分进入天然水体。这对于通过全球水循环而获得离子成分的陆地水来说是极为重要的。有关资料表明，河水中近1/3的HCO_3^-来源于碳酸盐的风化，近60%的SO_4^{2-}来源于硫化物矿的风化和硫酸盐矿的溶解，大部分Ca^{2+}离子来源于碳酸盐的溶解，Mg^{2+}离子来源于硅酸盐的风化和碳酸盐的溶解（但前者比后者多约50%），35%的Na^+离子和大部分K^+离子及溶解的SiO_2来源于硅酸盐的风化。

2.3.2. 生物化学循环和氧化还原过程

生态体系可看作是个环境单元，其中包含着由所有生物组成的体系。该体系与物理和化学环境之间相互作用着（图2.15）。

光合作用将光能转为化学能，进而产生较高自由能的C、N和S等元素的还原态化合物。这些物质组成了生物有机体。在有生命的有机体中普遍存在的NADP体系（NADP为烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸），可以认为在光合作用中起着传递电子的重要作用。相反，生物的呼吸或其他非光合作用过程，通过催化或媒介作用，使反应的自由能减小，$pe^{\ominus}$（W）升高，体系趋于恢复平衡状态。

天然水体中仅有C、N、S、Fe和Mn等少数元素参与了氧化还原过程。将这些元素有关的电化学反应$pe^{\ominus}$（W）与水的相比较（表2.8）可知，自然界中上述元素应以最高氧化态即CO_2、HCO_3^-或CO_3^{2-}，NO_3^-，SO_4^{2-}，FeOOH或Fe_2O_3，以及MnO_2的形式存在。

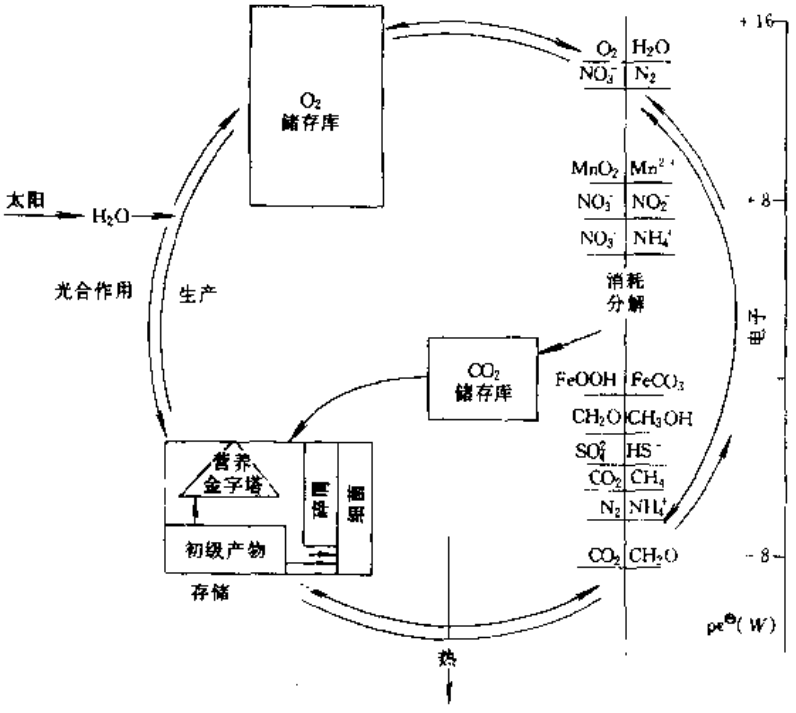


图 2.15　光合作用与生物化学循环

表 2.8　水体条件下有关氧化还原过程的平衡常数（25℃）

反　应	$p\varepsilon^{\ominus}$	$p\varepsilon^{\ominus}(W)$
(1) $\frac{1}{4}O_2(g)+H^+(W)+e=\frac{1}{2}H_2O$	+20.75	+13.75
(2) $\frac{1}{5}NO_3^-+\frac{6}{5}H^+(W)+e=\frac{1}{10}N_2(g)+\frac{3}{5}H_2O$	+21.05	+12.65
(3) $\frac{1}{2}MnO_2(s)+\frac{1}{2}HCO_3^-(10^{-3})+\frac{3}{2}H^+(W)+e=\frac{1}{2}MnCO_3(s)+\frac{3}{8}H_2O$		+8.5①
(4) $\frac{1}{2}NO_3^-+H^-(W)+e=\frac{1}{2}NO_2^-+\frac{1}{2}H_2O$	+14.15	+7.15
(5) $\frac{1}{8}NO_3^-+\frac{5}{4}H^+(W)+e=\frac{1}{8}NH_4^++\frac{3}{8}H_2O$	+14.90	+6.15
(6) $\frac{1}{6}NO_2^-+\frac{4}{3}H^+(W)+e=\frac{1}{6}NH_4^++\frac{1}{3}H_2O$	+15.14	+5.82
(7) $\frac{1}{2}CH_3OH+H^+(W)-e=\frac{1}{2}CH_4(g)-\frac{1}{2}H_2O$	+9.88	+2.88
(8) $\frac{1}{4}CH_2O+H^-(W)+e=\frac{1}{4}CH_4(g)+\frac{1}{4}H_2O$	+6.94	−0.06
(9) $FeOOH(s)+HCO_3^-(10^{-3})+2H^+(W)+e=FeCO_3(s)+2H_2O$		−1.67①
(10) $\frac{1}{2}CH_2O+H^+(W)+e=\frac{1}{2}CH_3OH$	+3.99	−3.01
(11) $\frac{1}{6}SO_4^{2-}+\frac{4}{3}H^+(W)+e=\frac{1}{6}S(s)+\frac{2}{3}H_2O$	+6.03	−3.30
(12) $\frac{1}{8}SO_4^{2-}+\frac{5}{4}H^+(W)+e=\frac{1}{8}H_2S(g)+\frac{1}{2}H_2O$	+5.75	−3.50
(13) $\frac{1}{8}SO_4^{2-}+\frac{9}{8}H^+(W)+e=\frac{1}{8}HS^-+\frac{1}{2}H_2O$	+4.25	−3.75
(14) $\frac{1}{2}S(s)+H^+(W)+e=\frac{1}{2}H_2S(g)$	+2.89	−4.11
(15) $\frac{1}{8}CO_2(g)+H^+(W)+e=\frac{1}{8}CH_4(g)+\frac{1}{4}H_2O$	+2.87	−4.13
(16) $\frac{1}{6}N_2(g)+\frac{4}{3}H^+(W)+e=\frac{1}{3}NH_4^+$	+4.68	−4.68
(17) $\frac{1}{2}(NADP^+)+\frac{1}{2}H^+(W)+e=\frac{1}{2}(NADPH)$	−2.0	−5.5
(18) $H^+(W)+e=\frac{1}{2}H_2(g)$	0.0	−7.00
(19) 氧化态铁蛋白$+e$=还原态铁蛋白	−7.1	−7.1§
(20) $\frac{1}{4}CO_2(g)+H^+(W)+e=\frac{1}{24}$葡萄糖$+\frac{1}{4}H_2O$	−0.20	−7.20
(21) $\frac{1}{2}HCOO^-+\frac{3}{2}H^+(W)+e=\frac{1}{2}CH_2O+\frac{1}{2}H_2O$	+2.82	−7.68
(22) $\frac{1}{4}CO_2(g)+H^+(W)+e=\frac{1}{4}CH_2O+\frac{1}{4}H_2O$	−1.20	−8.20
(23) $\frac{1}{2}CO_2(g)+\frac{1}{2}H^+(W)+e=\frac{1}{2}HCOO^-$	−4.83	−8.73

① $p\varepsilon^{\ominus}(W)$ 对应于 $[HCO_3^-]=10^{-3}$mol/L，是近似值。

天然水体性质亦受藻类和其他有机体的生长、分布和消亡的强烈影响。水中溶解组分被有机体吸附，而有机体残骸在重力作用下下沉，进而在氧化剂作用下死亡。这个迭加在海洋或湖泊中普通混合循环之上的特殊循环，可以说明为什么天然水的组成会随海洋或湖泊深度的不同而不同。

2.3.3.　化学组成

天然水的化学组成是固体、液体和气体通过溶解和水循环不同阶段与水接触时发生的化学反应获得的。海水和淡水中几种含量最大的离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、Na^+、K^+ 等占天然水中离子总量的95%～99%（图2.16）。同时水体组分浓度的天然变化很小（图2.17）。由该图可知，陆地水中溶解硅80%的浓度在$10^{-3.8}$～$10^{-3.2}$范围内，至于海水组成则显著地保持恒定。天然水体主要组分浓度这种变化规律是不难理解的。海水可以看作是个巨大规模的酸碱滴定，即火山的酸（主要是 CO_2）和岩石的碱（氧化物、碳酸盐和硅酸盐）相作用的结果；淡水

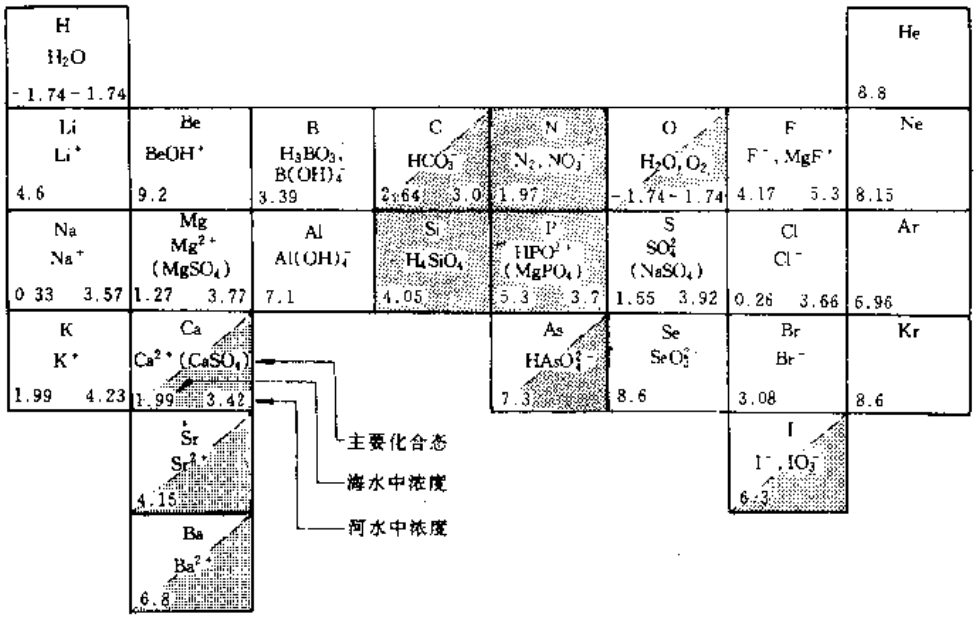


图 2.16　天然水中一些较重要元素的形态和浓度

阴影　与生物有关的元素；完全阴影—P、N 和 Si 在表层水中全部为生物所吸收；

括号内内容—海水中主要离子对；浓度为 lgc（H_2O）（mol/L）

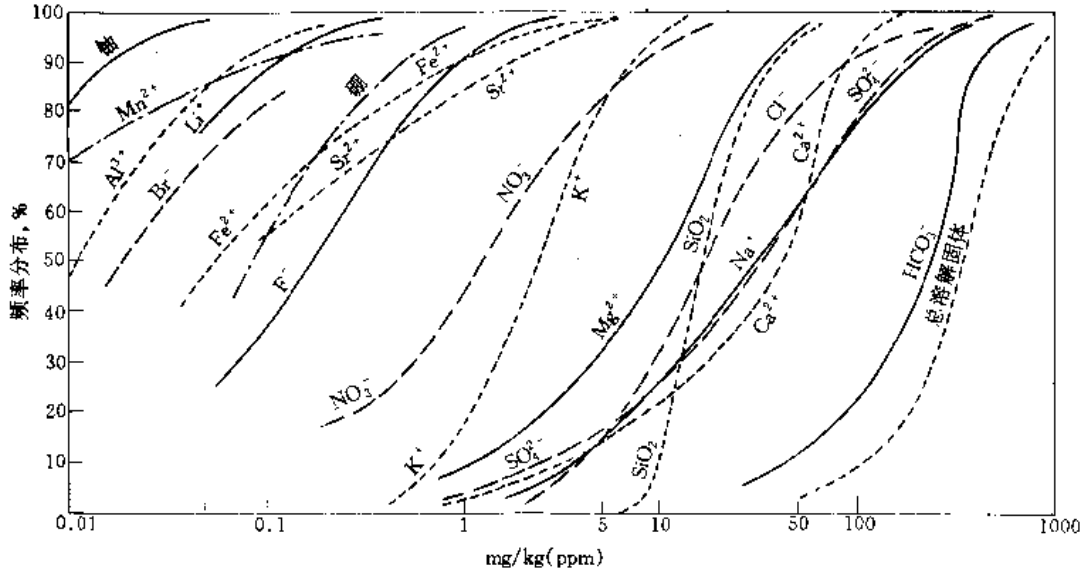


图 2.17　陆地水中各组分分布频率的积累曲线

的组成同样可看作是大气中 CO_2 与岩石相作用的结果。因此天然水体是个酸碱平衡体系，它们的化学组成必然有一定的稳定性。

由于海洋在近期地质年代保持恒定，所以应用稳态模型(图2.18)来解释海洋是充分合理的。该模型认为，输入与输出是平衡的。根据这个模型可以定义海洋中某一元素的停留时间（τ_R）：

$$\tau_R=\frac{\text{海洋中总量}}{\text{某单位时间提供的量或单位时间去除的量}}=\frac{M}{Q}$$

式中，M 对某种特定组分就等于它在海水中浓度乘以海洋的容积（假定海洋有均一的组成和固定的容积），Q 等于该组分在河水中平均浓度乘以河水每年流向海洋的流

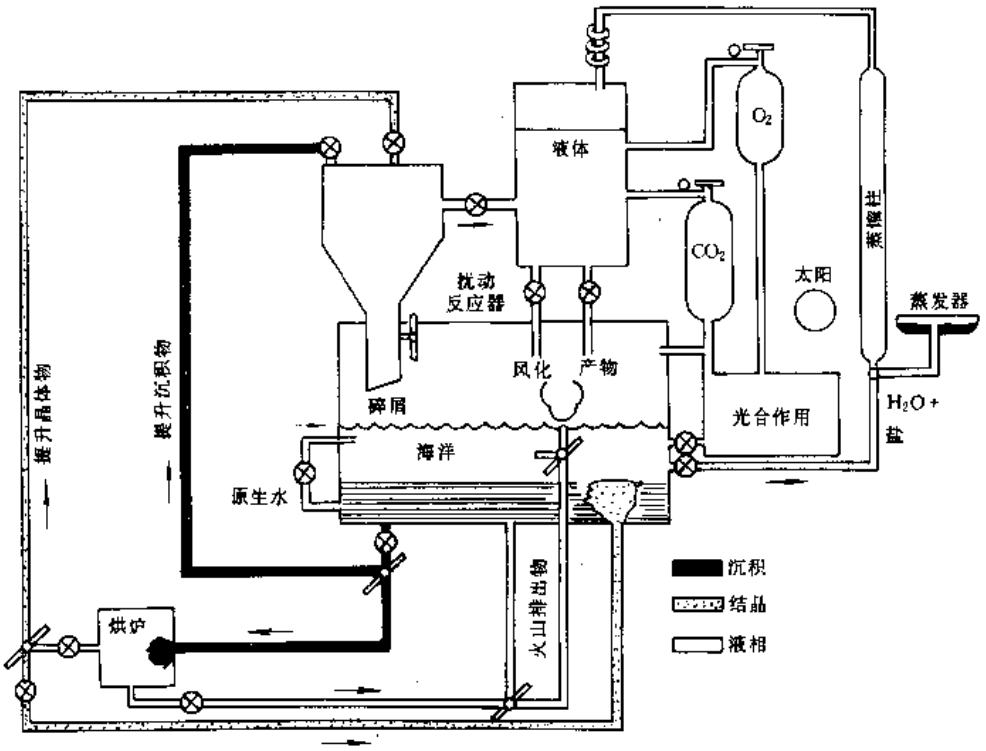


图 2.18 海洋的稳态模型

量。由于元素在海水中总含量不变，所以每年向海洋输入的量与从海洋输出的量相等，即等于Q。正因为如此，不能把所估算的时间（τ_R）的数值看作为确切的年代数，它只能反应不同元素的反应活性。停留时间愈长，反应活性愈小，反之亦然。如反应活性较差的钠、钾和钙等元素的停留时间长达10^6～10^8a，而反应活性较大的铝、铁等元素的停留时间只有10^2a数量级。以上一些概念和原则也适用于湖泊中元素停留时间的计算。

河口海域由于盐分梯度和潮夕运动而成为一个巨大的天然凝集器。在此，河流中大多数分散胶体颗粒首先凝集，继而沉淀；泥土矿物、有机物质、氢氧化物胶体以及重金属趋于凝集并堆集。无疑有机物质富集的河口底层海域提供了一个缺氧的生物环境。

2.3.4. 化学形态

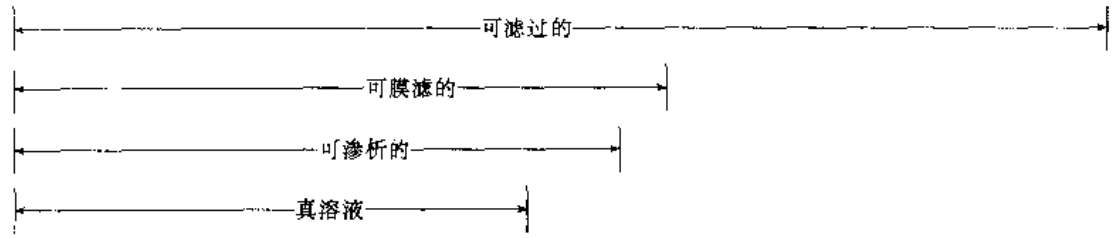
化学形态指的是物质的分子或离子在溶液中存在的真正形式。只有掌握不同化学条件下化学形态的有关规律，才能更好地了解元素在海洋沉积循环中作用、污染物的毒性和在海水中迁移的物性，以及元素的物理化学和生物化学循环等问题。

在操作上区别某种元素的各种形态往往是很困难的。按W. Stumm和J. J. Morgan的分类法，金属元素在水中的存在形态有溶解态、胶体和悬浮态三类。溶解态又有自由金属离子、无机离子对、无机配合物、有机配合物和螯合物以及高分子有机物质结合的金属元素四种形式；胶体又有高度分散胶体形态金属元素和被胶体吸附的金属元素二种形式；悬浮态包括存在于化学沉积物中的物质、有机颗粒物和残存的生物金属元素（图2.19）。由配合物稳定常数的计算推断，在典型的海水（pH=8.2）和淡水（pH=6～9）中可有58种阳离子，其中的一些离子形态见图2.16。

根据结构和配合物有关性质，又可将天然水中金属离子分为A型金属离子、B型金属离子和过渡金属离子。

A型金属离子主要包括Li^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sc^{3+}和Ti^{4+}等离子，它们具有惰性气体类型（d^0）的构型，因而具有低的极化率。这些离子在水溶液中能优与F⁻离子及含氧配体生成配合物，能与OH^-、CO_3^{2-}和PO_4^{3-}离子趋于生成难溶的沉淀物，而不会生成硫的沉淀物或配合物，因为OH^-离子会立即置换HS^-或S^{2-}。A型金属离子生成配合物的稳定性随金属离子的电荷增多或半径减小而增大。

B型金属离子主要包括Cu^+、Ag^+、Au^+、Hg^{2+}、Zn^{2+}及Bi^{3+}等离子，它们有10～12个外层电子，具有低的电负性和高的极化率。这些离子在水溶液中能优于含I、S或N的配位体生成配位化合物，能与HS^-及S^{2-}离子生成



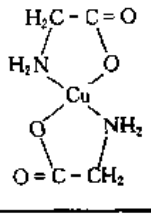
自由金属离子	无机离子对无机配合物	有机配合物螯合物	与高分子量有机物结合的金属元素	呈高度分散的胶体形式的金属元素	被吸附在胶体上的金属元素	沉淀物，有机颗粒，生物体残骸
直径范围，nm		1	10		100	
举例						
水溶液中的 Cu^{2+} Fe^{3+} Pb^{2+}	$Cu_2(OH)_2^{2+}$ $PbCO_3^0$ $CuCO_3^0$ $AgSH^0$ $CdCl^-$ $CoOH^+$ $Zn(OH)_3^-$ $Ag_2S_3H_2^{2-}$	Me—SR Me—OOCR 	金属的类脂化合物 金属的腐殖酸聚合物 沉淀颜料 黄腐酸 金属的多糖化合物	FeOOH $Fe(OH)_3$ 4价锰的氧化物 $Mn_7O_{13}\cdot 5H_2O$ $Na_4Mn_{14}O_{21}$ Ag_2S	在粘土上的 $Me_x(OH)_y$、$MeCO_3$、MeS 等，在氧化物上的 FeOOH 或4价锰	

图 2.19　金属存在的化学形态

不溶的沉淀物或可溶的配位化合物。B 型金属离子生成配位化合物的稳定性随金属离子接受电子能力增大（金属电离势增大）和配位体中配位原子电负性降低（给出电子的趋势增大）而增强。

过渡金属离子具有 $d^{0\sim10}$ 的电子构型。根据 Irving-William 规则，这些离子生成配合物的稳定性顺序如图 2.20所示[2.14]。

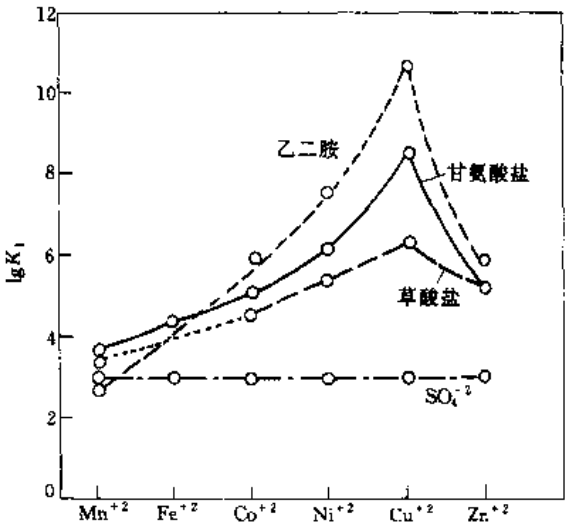


图 2.20　过渡金属1:1配位化合物的稳定常数

2.3.5.　水的分类

地球上不同地区的不同水体中溶质成分和数量是多种多样的。为了研究和处理水文地球化学过程和水的利用等问题，需将天然水分类。最常用的是按天然水中主要离子成分分类法（即 O. A. Алекин 分类法）。该法首先根据优势阴离子将天然水分为碳酸氢盐、硫酸盐及氯化物盐三类，然后根据每类的优势阳离子分为钙质、镁质和钠质三组，每组又根据毫摩尔数之间的比例分为三型。因此，这种分类法将天然水分成27种类型（图2.21）。该图中，以 C、S 和 Cl 表示类，以 Ca、Mg 和 Na 表示组，以 Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ表示型[2.15]。

各型水的特点是：

Ⅰ型　$HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+}$，为低矿化度水，是由含大量的 K^+ 和 Na^+ 离子的火成岩参与下形成的。

Ⅱ型　$HCO_3^- < Ca^{2+} + Mg^{2+} < HCO_3^- + SO_4^{2-}$，主要是沉积岩和火成岩参与下形成的，大多数低、中矿化度河水、湖水和地下水属于本型。

Ⅲ型　$HCO_3^- + SO_4^{2-} < Ca^{2+} + Mg^{2+}$，或 $Cl^- > Na^+$，高矿化度海洋水、湖水和地下水属于本型。

Ⅳ型　$HCO_3^- = 0$，是一种酸性水，一般沼泽或矿山水属于本型。

天然水中主要离子成分分类法重要特点在于它能充分反映天然水中溶质成分的生成条件，和在不同层次上反映了天然状态下表生地球化学的发展阶段。

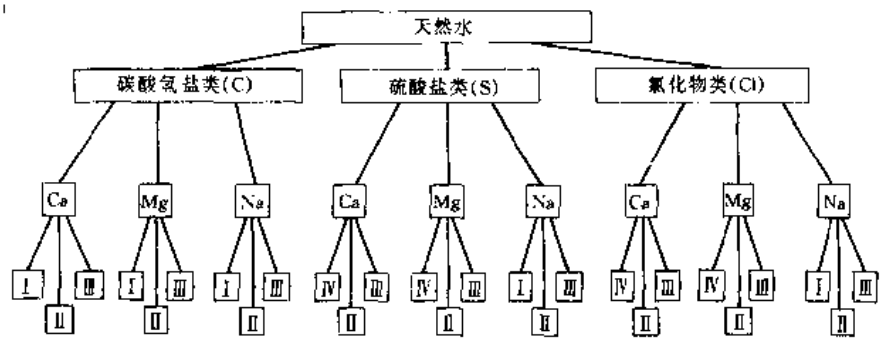


图 2.21 天然水按主要离子成分的分类

3. 分 析

3.1. 概 述

水是人类生存必不可少的物质，水的污染使水质日益恶化，因此水质分析倍受重视。随着物理、化学、生物学、数学、电子学和计算机等科学技术的发展，传统的分析方法和分析仪器不断完善和发展，新的分析方法和分析仪器不断出现。广泛使用的分光光度法[3.1]、荧光分光光度法[3.2]和离子选择性电极法[3.3]的灵敏度和选择性不断提高，火焰和石墨炉原子吸收光谱法[3.4]已广泛应用于水样中的元素分析。70年代兴起的离子色谱法[3.5]和60年代中叶发展起来的电感耦合等离子体光谱法（ICP-AES)[3.6]已分别成了水样中各种阴离子和几十种痕量元素同时测定的有力分析手段。带有高灵敏度和高选择性检测器的气相色谱法（GC）[3.7]、80年代趋于成熟的高分辨率毛细管气相色谱法[3.8]和兼有高分离能力和高鉴定能力的GC/MS[3.9]以及70年代崛起的适于低挥发性有机化合物的高效液相色谱法（HPLC）[3.10]奠定了美国环境保护局（EPA）水中114种优先检测有机污染物分析方法[3.11]的基础。70年代兴起的流动注射分析技术[3.12]使得水样中痕量组分的在线检测成为可能。

3.2. 物理性质

3.2.1. 温 度[3.13~3.16]

水的物理化学性质与水温密切相关。氧和二氧化碳等气体在水中的溶解度、碳酸钙的饱和度、各种形式的碱度以及生物和微生物的活动等都受水温的影响。应原位准确地测量水温，温度计读数应准确至0.1℃，使用之前必须加以标准。玻璃水银温度计用于浅层水温的测量；颠倒温度计用于深层水温的测量；当要自动测定不同深度水温时，可使用热敏电阻温度计。

3.2.2. 电 导 率[3.13~3.15,3.17]

电导率是以数字表示的溶液传导电流的能力，定义为特定条件下单位立方体积水溶液的两个相对面之间电阻的倒数，单位为S/m或μS/cm。水的电导率取决于水样中离子的性质和浓度、水样的温度和粘度等。新鲜蒸馏水电导率为0.5～2μS/cm，而饮用水电导率一般为50～1500μS/cm。温度每升高1℃，电导率约增加2%，通常规定25℃为测定电导率的标准温度。

水样的电导率可用带有自动温度校正的电导率仪测定。水样的电导也可用交流惠斯登电桥加以测量，将电导乘以电导池常数就得到电导率。水样中含有的粗大悬浮物质和油脂的干扰可采用过滤或萃取法消除。采取水样应在24h内测定，否则要贮于4℃以下的聚乙烯瓶内避光保存。

3.2.3. 颜 色

水的颜色分为“真色”和“表色”两种。“真色”是由于溶解物所产生的颜色，而“表色”则是由溶解物和不溶性悬浮物所产生的颜色。不溶性悬浮物的存在使得颜色的测定不定，通常可在测定之前通过离心分离除去。

测定水样颜色的方法有目视比色法[3.18]、分光光度法[3.18]、稀释倍数法[3.13]和三色激励滤光法[3.14]等。较清洁的、带有黄色色调的天然水和饮用水的色度常用铂钴标准目视比色法测定；对受工业废水污染的地面水，可用文字描述颜色的种类和深浅程度，并以稀释倍数法测定色的强度。

3.2.4. 浊 度

浊度系指由于不溶性物质的存在而引起的液体透光度的降低。这些不溶性物质通常是粘土、泥砂、细小有机和无机物质或微生物等，它们可使光散射或吸收。

测量浊度的方法有分光光度法[3.19]、目视比浊法[3.19]和散射光法[3.20]等。目视比浊法简便，散射光法精密度好，灵敏度高，适用性广。

3.2.5. 臭 和 味

气味和味道的测量有点主观，它取决于个人的判断。

一般有两种表示方法：文字描述法和臭或味阈值法[3.13]。前法将臭或味强度分成6个等级：无、微弱、弱、明显、强和很强。在臭阈值法中，用无臭水稀释试样，直至闻出最低可判别臭气的浓度，则称稀释的倍数为"臭阈值"。也可用类似的方法测定"味阈值"。一般情况下，检臭或检味人员至少5人，最好10人或更多，方可取得精度较高的结果。

3.2.6. 溶解固体

将过滤后水样置于称至恒重的蒸发皿内蒸干，然后在103～105℃或180℃下烘至恒重，增加的质量即为溶解固体[3.13]。103～105℃烘干的残渣保留结晶水和部分吸附水；而180℃烘干的残渣则除去了吸附水，可能保留某些结晶水。

3.2.7. 悬浮固体

将已知体积的水用称至恒重的玻璃纤维滤器过滤，滤器和滤渣一起在103～105℃下烘至恒重，增加的质量即为悬浮固体[3.13,3.21]，它保留结晶水和部分吸附水。

3.2.8. pH 值

大多数天然水的 pH 值为5～9。由于水样取出后 pH 值会发生变化，故应原位测定 pH 值；温度对 pH 值也有影响，故应在规定温度下测定，或者进行温度校正。pH 值的测定方法有比色法和电位分析法两种[3.13,3.22]。前法基于酸碱指示剂在不同特定 pH 范围的水溶液中产生不同的颜色。该法简便，但受色度、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂和盐度的干扰。后法则基于以玻璃电极作指示电极和饱和甘汞电极作参比电极而组成的电池的电动势在不同 pH 值的水溶液中所产生的变化。该法基本上不受以上因素的干扰，但应使用与水样的 pH 值相近的标准缓冲溶液对 pH 计进行校正，同时进行温度校正，pH 值在10以上时，需选用特制的"低钠差"玻璃电极。

3.3. 无机阴离子

3.3.1. 氯 化 物

几乎所有的氯化物都易溶于水，故氯离子（Cl^-）是水中一种常见的无机阴离子。它在水中的含量范围通常为0.1～1mmol/L。

测定氯化物的常用方法有硝酸银滴定法[3.23]、硝酸汞滴定法[3.13]、电位滴定法[3.14]和离子色谱法[3.15,3.24]等，还有离子选择电极法[3.5]、分光光度法[3.25～3.29]和流动注射分析法[3.12]等。硝酸银滴定法和硝酸汞滴定法均属沉淀滴定法，所用仪器设备简单，可以任意选用，但后法的终点较易于判断。两法适用的浓度范围分别为10～500mg/L 和2.5～500mg/L。电位滴定法以氯电极为指示电极，可用于带色或浑浊水样，适用浓度范围较宽，检测下限为0.1mmol/L。离子色谱法以碳酸盐-碳酸氢盐溶液为洗脱液，能同时快速灵敏地测定包括氯化物在内的多种阴离子，适用浓度范围为2～1000μg/L。

3.3.2. 氟 化 物

氟是人体必需的微量元素之一，饮用水中氟化物（F^-）的适宜浓度为0.5～1mg/L。

水中氟化物的测定方法主要有氟离子选择电极法[3.30]、氟试剂分光光度法[3.31]、茜素磺酸锆目视比色法[3.32]、硝酸钍滴定法[3.13]、流动注射分析法[3.12,3.25～3.29]和离子色谱法[3.24]等。氟离子选择电极法以氟离子选择电极为指示电极，需加入总离子强度调节缓冲溶液。该法选择性好，适用范围宽，水样浑浊、有颜色时均可测定，测定范围为0.05～1900mg/L。氟试剂分光光度法和茜素磺酸锆目视比色法适用于含痕量氟化物的水样，它们的测定范围分别为0.05～1.8mg/L 和0.1～2.5mg/L，后者测定误差稍大。当氟离子的量大于5mg/L 时可用硝酸钍滴定法测定。流动注射分析法适用于现场在线测定。离子色谱法可同时快速灵敏地测定包括氟化物在内的多种阴离子。当含氟废水严重污染时，要进行预蒸馏。

3.3.3. 溴化物和碘化物

溴化物（Br^-）和碘化物（I^-）在水样中的含量一般都甚微。溴化物的测定方法主要有催化氧化法[3.33]、次氯酸氧化碘量滴定法[3.34]、离子选择电极法[3.3,3.33]、离子色谱法[3.24]、化学发光法[3.34]和分光光度法[3.35]等。

碘化物的测定方法主要有无色结晶紫光度法[3.14]、催化分光光度法[3.14]、离子选择电极法[3.3]、流动注射分析法[3.12]和离子色谱法[3.24]等。

3.3.4. 硝酸盐和亚硝酸盐

水中硝酸盐（NO_3^-）是在有氧环境下各种含氮型体中最稳定的氮化合物。水中硝酸盐氮含量相差悬殊，从数十微克/升至数十毫克/升。亚硝酸盐（NO_2^-）是氮循环的中间产物，不稳定。根据水环境条件，可被氧化成硝酸盐，也可被还原成氨。

水样中亚硝酸盐通常采用 *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法[3.13,3.36,3.37]加以测定，该法基于重氮-偶联反应而形成红色染料，测定范围为0.003～0.2mg/L 亚硝酸盐氮。该法灵敏度高，选择性强。水样通过镉柱使硝酸盐还原为亚硝酸盐后，以上述重氮-偶联反应可类似地对硝酸盐加以测定。该法常称作镉柱还原法[3.38]，测定范围为0.01～0.4mg/L 硝酸盐氮。用离子色谱法[3.24]能同时快速灵敏地测定包括亚硝酸和硝酸盐在内的多种阴离子，测定下限分别为0.05mg/L NO_2^- 和0.10mg/L NO_3^-。

亚硝酸盐的测定方法还有直接分光光度法[3.35]和流动注射分析法[3.40]等。硝酸盐的测定还有一些其他方法，

它们各有特点，如酚二磺酸光度法[3.41]和2，6-二甲基苯酚分光光度法[3.42]，其测定范围较宽，显色稳定；戴氏合金还原法[3.13]和蒸馏后4-氯苯酚分光光度法[3.43]对严重污染并带深色的水样最为适用；紫外分光光度法[3.13]和硝酸根电极法[3.45]常作为替选法；流动注射分析法[3.11]适于在线检测。

3.3.5. 硫酸盐和亚硫酸盐

硫酸盐在自然界分布很广，天然水中硫酸盐（SO_4^{2-}）的浓度可从几毫克/升到数千毫克/升。亚硫酸盐（SO_3^{2-}）可能存在于锅炉水或锅炉供水中。

硫酸盐的几种测定方法各具特色，如硫酸钡重量法[3.44]的准确度高，但操作较烦；铬酸钡光度法[3.13]和铬酸钡间接原子吸收光谱法[3.45]适于清洁环境水样的分析，灵敏度高，精密度和准确度均好；EDTA滴定法[3.13]和氯化钡滴定法操作较简单；离子色谱法[3.24]可同时快速灵敏地测定包括硫酸根离子在内的多种阴离子。

亚硫酸盐的测定方法有品红-甲醛分光光度法[3.33]、碘量滴定法[3.15,3.33]和极谱法[3.15]等。

3.3.6. 磷酸盐

在天然水和废水中，磷几乎都以正磷酸盐（PO_4^{3-}）、缩合磷酸盐（焦磷酸盐、偏磷酸盐、聚磷酸盐）和有机结合的磷酸盐等型体存在。缩合磷酸盐在热硫酸溶液中可水解为正磷酸盐，有机结合的磷酸盐用硫酸-过硫酸盐溶液或硫酸-硝酸煮解可转变为正磷酸盐。

正磷酸盐的几种测定方法各有特点。钼锑抗分光光度法[3.46,3.47]和氯化亚锡还原分光光度法[3.13]的灵敏度较高，选择性较好；离子色谱法[3.24]能同时快速灵敏地测定包括磷酸盐在内的多种阴离子；流动注射分析法[3.18]适于在线检测。

3.3.7. 氰化物

氰化物属于剧毒物，主要来自工业废水的污染。水中氰化物可分为简单氰化物和络合氰化物两种。通常测定易释放氰化物和总氰化物。前者是指在硝酸锌存在下于pH为4的介质中加热蒸馏而能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物和在此条件下能生成氰化氢而被蒸出的部分络合氰化物（如锌氰络合物等）；总氰化物是指在磷酸和EDTA存在下于pH小于2的介质中加热蒸馏而能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物和除钴氰络合物外的绝大部分络合氰化物。

水中氰化物的测定方法主要有硝酸银滴定法[3.14]、异烟酸-吡唑啉酮光度法[3.13]、吡啶-巴士妥酸光度法[3.13]、离子选择电极法[3.14]和流动注射分析法[3.12]。滴定法适用于高浓度的水样，离子选择电极法具有较大的测定范围，光度法适用于低含量水样，流动注射分析法适用于在线检测。

3.3.8. 碱度（总碱度、碳酸盐和碳酸氢盐）

水的碱度是指水中所含能与强酸定量作用的物质总量。地表水的碱度基本上是碳酸盐（CO_3^{2-}）、碳酸氢盐（HCO_3^-）和氢氧化钠含量的函数，所以总碱度被当作这些成分浓度的总和。水的pH范围通常为5～9。pH小于8.3时，总碱度仅决定于碳酸氢盐；pH大于8.3时，总碱度主要决定于碳酸盐和碳酸氢盐，有时决定于碳酸盐和氢氧化钠。当水中含有硼酸盐、磷酸盐或硅酸盐时，则总碱度也包含它们所起的作用。废水及其他复杂体系的水体中，还含有机碱类、金属水解性盐类等，均为碱度组成部分。

用标准酸滴定水中碱度是各种测定方法的基础。酸碱指示剂滴定法和电位滴定法[3.13～3.15]是两种常用的方法。用酚酞和甲基橙双指示剂判断滴定终点（pH 8.3和3.9）的方法简便快速，适用于控制性试验及例行分析；电位滴定法根据电位滴定曲线在等当点（pH 8.3和3.9）时的突跃，确定特定pH值下的碱度，它不受水样浊度、色度的影响，适用范围较广。

3.3.9. 硼酸盐

硼是植物生长的营养元素。水中硼一般以四硼酸盐（$B_4O_7^{2-}$）型体存在，天然水和营养水中硼含量通常不超过1mg/L，摄入过量硼对人健康有害。

硼酸盐的测定一般采用分光光度法，也可选用ICP-AES法[3.15]、原子吸收光谱法[3.42]和离子色谱法[3.24]。1，1′-二蒽亚胺光度法[3.15]、姜黄素光度法[3.14]和甲亚胺-H酸光度法[3.14]分别适用于0.01～0.2、0.10～1.0和0.10～5.0mg/L硼浓度范围的测定。

3.3.10. 硅酸盐和二氧化硅

天然水中几乎都含有二氧化硅（SiO_2）悬浮物、硅酸和硅酸盐（SiO_3^{2-}）等型体的硅，其中二氧化硅的含量大致为1～30mg/L。

原子吸收光谱法[3.14]、ICP-AES法[3.6]和重量法[3.14]可测定包括可溶性和胶体二氧化硅在内的总硅量，其中重量法精度较高，但费时，且不宜测定低浓度二氧化硅。通常应用较普遍的可溶性二氧化硅的测定方法为钼酸盐光度法（即硅钼黄法）[3.13]和钼酸盐还原光度法（即硅钼蓝法）[3.13]。后者的灵敏度较前者约高五倍，后者和前者适用的浓度范围分别为0.04～2和0.4～25mg/L。

3.3.11. 阴离子的离子色谱分离测定

离子色谱法[3.15,3.24]是70年代发展起来的一种新型的液相色谱法。本法基于水样中待测阴离子对低容量强碱性阴离子交换树脂（分离柱的固定相）的相对亲和力不

同而彼此分开。用碳酸盐-碳酸氢盐流动相进行洗脱，洗脱下的被分离的阴离子在流经强酸性阳离子交换树脂（抑制柱的固定相）时，被转换为高电导的酸型，碳酸盐-碳酸氢盐则转变为弱电导的碳酸（清除背景电导），用电导检测器测量被转变为相应酸型的阴离子的电导，根据色谱峰的保留时间定性，根据色谱峰面积或峰高定量。本法可连续快速而灵敏地分离测定水样中的 F^-、Cl^-、Br^-、I^-、NO_3^-、NO_2^-、PO_4^{3-}和SO_4^{2-}等阴离子，测定下限为0.1mg/L左右。

3.4. 无机阳离子

3.4.1. 钾和钠

钾和钠存在于大多数天然水中，钠离子含量从小于1mg/L到大于500mg/L不等，但饮用水中钾离子浓度一般不超过20mg/L。

通常采用原子吸收光谱法[3.13~3.15]或火焰原子发射光谱法[3.49]测定水中的钠和钾，它们具有快速、准确和灵敏的特点；也可采用ICP-AES法[3.15]、流动注射分析法[3.50]和离子色谱法[3.51]等进行测定。

3.4.2. 铵 氮

铵氮（NH_4^+-N）以铵盐（NH_4^+）或游离氨（NH_3）形体存在于水中，两者的组成比取决于水的pH值。当pH值偏高时，游离氨的比例较高；反之，则铵盐的比例较高。由于游离氨易挥发逸出，故应快速取样并迅速分析；若不能迅速分析，则最好酸化试样并在4℃贮存。

测定铵氮的方法主要有4种。纳氏试剂光度法[3.52]简便、灵敏，水杨酸光度法[3.53]灵敏、稳定，但均受颜色、浊度和硬度等干扰，可在pH9.5时通过预蒸馏消除干扰；电位分析法[3.14,3.54]采用氨敏膜离子选择电极为指示电极，通常不需对水样预处理，且测定范围宽；铵氮含量较高时，可采用蒸馏-酸滴定法[3.55]；流动注射分析法[3.56]适于在线检测。

3.4.3. 钙、镁和水的硬度

钙和镁广泛存在于各种水中，其浓度从每升含零点几毫克到数百毫克不等。水中钙和镁的总浓度称为总硬度，其中以碳酸盐和碳酸氢盐形体存在的钙和镁浓度之和称为碳酸盐硬度或暂时硬度，以非碳酸盐和非碳酸氢盐形体存在的钙和镁浓度之和称为非碳酸盐硬度或永久硬度。常用硬度单位有mmol/L、美国硬度（1mg/L $CaCO_3$）或德国硬度（10mg/L CaO）。

钙和镁以及总硬度的测定方法主要有EDTA滴定法[3.57,3.58]和原子吸收光谱法[3.59]。前法简便、准确，在pH 10时以铬黑T为指示剂测得钙镁含量或总硬度，在pH 12～13时以钙指示剂为指示剂测得钙含量，用差减法计算镁含量；后法快速、灵敏，干扰易消除，测得的钙镁浓度之和即为总硬度。其他测定方法还有分光光度法[3.25~3.29]、离子色谱法[3.15]、离子选择电极法[3.25~3.29]和流动注射分析法[3.25~3.29]等。

3.4.4. 铁

铁是水中的常见元素之一，但其在天然水中的浓度很少超过1mg/L。铁在水中可以可溶性化合物、胶体或悬浮物等型体存在，以3价为主。

测定水中铁的常用方法有3种。原子吸收光谱法[3.60]简便、快速、精密度和准确度好，适于环境水样和废水样的分析；邻菲咯啉光度法[3.61]灵敏、可靠，适用于清洁环境水样和轻度污染水的分析；对于污染严重、含铁量高的废水，可用EDTA滴定法[3.13]分析。

3.4.5. 锰

锰是生物必需的微量元素之一。地下水中由于缺氧，锰以可溶态的2价锰型体存在，而在地表水中还有可溶性3价锰的络合物和4价锰的悬浮物存在。在环境水样中锰含量一般为每升数微克至数百微克。

测定锰的常用方法有3种。原子吸收光谱法[3.60]的灵敏度高，可直接用于水中锰的测定；高碘酸钾氧化分光光度法[3.62]的选择性好，经常被采用；甲醛肟分光光度法[3.63]为ISO标准方法，其灵敏度比高碘酸钾分光光度法高。

3.5. 痕量元素

3.5.1. 铝

铝几乎存在于所有的天然水中，可以可溶性化合物、胶体或悬浮物等型体存在。原子吸收光谱法[3.15]和铬天青S或铬菁R分光光度法[3.15]是测定铝的常用方法，简便、灵敏。还可使用ICP-AES法[3.15]、离子选择电极法[3.26]、流动注射分光光度法[3.26]和荧光分光光度法[3.25]等。

3.5.2. 砷

砷是人体的非必需元素。元素砷的毒性极低，而砷的化合物尤其是3价砷化合物均具有剧毒。硼氢化钾-硝酸银分光光度法[3.64]、二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法[3.65]和氢化物原子吸收光谱法[3.15]是测定砷的常用方法。两种光度法的选择性均较好，前法快速、灵敏度高，适合于水和废水尤其是天然水样中砷的测定。

3.5.3. 锑

天然水中只有痕量锑存在。5-Br-PADAP分光光度法[3.13]、罗丹明B分光光度法[3.15]、原子吸收光谱法[3.13]

和 ICP-AES 法[3.15]都可以用来测定锑。

3.5.4. 铍

铍及其化合物都是剧毒的，天然水中铍含量不超过1μg/L。直接测定铍的方法必须具有足够的灵敏度，必要时要通过富集。石墨炉原子吸收光谱法[3.14]的灵敏度较高，但基体干扰较复杂，适于清洁水分析；活性炭吸附分离-铬天青 S 分光光度法[3.13,3.15]适于受铍污染的废水的分析。

3.5.5. 铅、镉、铜和锌

铅、镉和铜的毒性均很大，但它们在地面水中的浓度通常在μg/L 级范围；锌对水生生物的安全浓度比上述三元素要高得多，且其在天然水中的浓度达几十 μg/L。

原子吸收光谱法[3.66]是测定水样中铅、镉、铜和锌的首选方法。直接吸入火焰原子吸收光谱法测定快速，干扰少，适合分析废水；萃取或离子交换火焰原子吸收光谱法光经分离、富集，适合分析清洁水；石墨炉原子吸收光谱法的灵敏度高，但基体干扰较复杂，适合分析清洁水。其次，可选用双硫腙分光光度法测定铅[3.67]、镉[3.68]和锌[3.69]，选用二乙基二硫代氨基甲酸钠萃取分光光度法[3.70]和2,9-二甲基-1,10-菲咯啉分光光度法[3.71]测定铜。也可选用阳极溶出伏安法[3.13]、示波极谱法[3.13,3.72]和 ICP-AES 法[3.15]。

3.5.6. 铬

铬在水体中通常以3价铬（Cr^{3+}）和6价铬（CrO_4^{2-}或$HCrO_4^-$）等型体存在，6价铬的毒性比三价铬高100倍。清洁水样中的6价铬可直接用二苯碳酰二肼分光光度法[3.73]测定；水样含6价铬量较高时，可选用硫酸亚铁铵滴定法[3.13]。如测总铬，可先用高锰酸钾将3价铬氧化成6价铬，再用上述两法[3.13,3.74]加以测定；也可不经氧化而直接用原子吸收光谱法[3.15]和 ICP-AES 法[3.15]进行测定。

3.5.7. 镍

天然水中通常只含有痕量镍。通常采用火焰原子吸收光谱法[3.75]和丁二酮肟分光光度法[3.76]测定水中的镍，灵敏度较高，选择性较好。也可选用 ICP-AES 法[3.15]和示波极谱法[3.13]。

3.5.8. 汞

汞及其化合物属于剧毒物质。它可以有机汞和无机汞化合物型体存在于水中，但天然水中含汞甚微。冷蒸气原子吸收光谱法[3.77]和冷原子荧光法[3.13]是测定水中痕量汞的特异方法，干扰因素少，灵敏度较高。双硫腙分光光度法[78]是测定包括汞在内的多种金属离子的通用方法，如能掩蔽干扰离子和严格掌握反应条件，也能得到满意的结果。

3.5.9. 硒

痕量硒是人体必需的营养元素，但过量硒又能引起中毒。天然水中硒含量大多在1μg/L 以下。2，3-二氨基萘荧光光度法[3.79]灵敏、准确，可测定水样中10μg/L 以下的硒。也可选用灵敏度相似、操作简便、快速的氢化物原子荧光法[3.13]、氢化物原子吸收光谱法[3.15]和气相色谱法[3.13]。二氨基联苯胺光度法[3.13]的灵敏度略低，适于测定5μg/L 以上的硒。

3.5.10. 银

银是一种人体非必需的微量元素，一般水中只含痕量银。测定水中银的首选方法是原子吸收光谱法[3.80]，该法简便、快速；也可选用灵敏度相近、选择性相似的镉试剂2B 光度法[3.81]和3，5-Br_2-PADAP 光度法[3.82]。

3.5.11. 铀

铀是一种天然放射性元素，对人的毒性很大。通常采用三烷基氧膦萃取-5-Br-PADAP 分光光度法[3.13,3.15]和氟化钠-碳酸盐熔融物荧光法[3.15]测定水中铀，与后者相比，前者选择性好、准确和快速。

3.5.12. 痕量元素的 ICP-AES 同时测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）[3.6]是60年代中叶发展起来的一种先进的无机痕量分析技术。用氩气流将试液送入6000～8000K 电感耦合等离子体中进行原子化和激发，所产生的辐射经色散后用检测器测量。ICP-AES 具有灵敏度高（检出限一般为0.1～100ng/mL）、能在短时间内同时检测数十种元素、化学干扰和电离干扰很小、基体效应不严重、线性动态范围广（4～6个数量级）等优点，特别适用于水样中多种痕量元素的同时测定。

3.6. 无机气态物质

3.6.1. 溶解氧

溶解在水中的分子态氧称为溶解氧。溶解氧的饱和含量与空气中氧的分压、大气压力和水温密切相关。

水中溶解氧的测定方法主要有碘量法[3.83]及其修正法[3.13]和膜电极法[3.84]。对于清洁水，可直接采用碘量法测定；水样中亚硝酸盐氮含量高于0.05mg/L 和二价铁低于1mg/L 时，采用叠氮化钠修正法，此法适于多数污水及生化处理出水；水样中二价铁高于1mg/L 时，采用高锰酸钾修正法；水样有色或有悬浮物时，采用明矾絮凝修正法；对于含有活性污泥悬浊物的水样，采用硫酸铜-

氨基磺酸絮凝修正法。膜电极法是根据分子氧透过薄膜的扩散速率来测定水中溶解氧，方法简便、快速，干扰少，可用于现场测定。

3.6.2. 二氧化碳

二氧化碳(CO_2)在水中主要以溶解气体分子的形式存在，但也有很少一部分与水作用形成碳酸，通常将两者的总和称为游离二氧化碳。它在地表水的含量一般小于10mg/L，而在地下水中的含量一般多为15～40mg/L。

用标准碱滴定水中二氧化碳是各种测定方法的基础。用酚酞指示剂判断滴定终点（pH 8.3）的酸碱滴定法[3.13]简便、快速，适用于现场试验、控制和例行检验工作。根据电位滴定曲线的突跃判断等当点（pH 8.3）的电位滴定法[3.13]不受水样浊度、色度的影响，适用性较广。

3.7. 有机化合物

3.7.1. 化学需氧量

化学需氧量（COD）是指在一定条件下用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量，以氧的mg/L表示，它反映了水中受还原性物质污染的程度。水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐和硫化物等。水样的COD受加入的氧化剂的种类和浓度、反应溶液的酸度、反应温度和时间以及催化剂的有无等因素的影响。

通常采用重铬酸钾法[3.85]和高锰酸钾法[3.13]测定水中COD。前法按中国规定适用于工业废水；后法适用于环境水质，常视作水体受还原性物质污染的综合指标。

3.7.2. 生化需氧量

生化需氧量（BOD）是指在规定条件下微生物分解存在于水中的某些可氧化物质特别是有机物所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量，以mg/L表示。BOD的大小受很多因素的影响，如水中有机物的性质和浓度、微生物的性质、数量和适应性、供微生物用的营养物的性质和量、培养时间、温度和光的影响等。目前国内外普遍规定于(20±1)℃培养5天，分别测定试样培养前后的溶解氧，两者之差即为BOD_5。

测定BOD_5的常用方法有稀释和接种法[3.86]，其中溶解氧的测定采用碘量法或电化学方法进行。

3.7.3. 总有机碳

总有机碳（TOC）是以碳的含量表示水体中有机物质总量的综合指标。由于TOC的测定采用燃烧法，故能将有机物全部氧化，它比BOD_5或COD更能直接表示有机物的总量，因此常常被用来评价水体中有机物污染的程度。通常采用燃烧氧化-非色散红外吸收光谱法[3.13,3.87]测定TOC，也可采用电导法、气相色谱法和湿法氧化-非色散红外吸收光谱法等[3.13]。

3.7.4. 凯氏氮和有机氮

凯氏氮是指以凯氏（Kjeldahl）法[3.13,3.88]测得的含氮量，它包括了氨氮（或铵氮）和在此条件下能被转化为铵盐而测定的有机氮化合物。在测得凯氏氮后，除去游离氨再进行测定其差值即为有机氮。凯氏法基于在催化剂存在下用硫酸加热消解水样中的有机氮，碱化后蒸馏出氨，吸收于硼酸溶液中，然后以滴定法或光度法测定凯氏氮。

3.7.5. 矿物油

水中矿物油是以烷烃为主的各种烃类的混合物，来自工业废水和生活污水的污染，它们使水质恶化。测得的矿物油实际是溶解于特定溶剂中而收集到的所有物质，因此随测定它们的方法不同，矿物油中被测定的组分不同。

重量法[3.13]是常用的分析方法，它不受油品的限制，适用于测定10mg/L以上的矿物油；非色散红外吸收光谱法[3.13]测定结果的可比性较好；紫外光谱法[3.13]简便，灵敏；荧光光谱法[3.13]最灵敏。

3.7.6. 芳烃和多环芳烃

水中常见的芳烃有苯，甲苯，乙苯，邻、间、对二甲苯，异丙苯和苯乙烯等苯系物，常见的多环芳烃有荧蒽、苯并(*b*)荧蒽、苯并(*k*)荧蒽、苯并(*a*)芘、苯并(*ghi*)苝和茚并(1,2,3-*cd*)芘等，它们均有毒，其中苯、苯并(*a*)芘、苯并(*b*)荧蒽等有强烈致癌作用。芳烃通常采用CS_2萃取或顶空取样GC-FID（或PID）法[3.13]分离分析；多环芳烃通常采用环己烷萃取和吸附色谱预处理HPLC-荧光（或UV）法[3.13,3.89]分离分析，也可采用GC-FID法[3.13]分离分析。

3.7.7. 挥发性卤代烃

挥发性卤代烃系指三卤甲烷（三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷）和四氯化碳等。它们易挥发，易溶于有机溶剂，有特殊气味并具有毒性。饮水氯化消毒过程也产生三卤甲烷。挥发性卤代烃通常采用顶空取样或溶剂萃取GC-ECD法[3.13]分离分析。

3.7.8. 酚指数

根据能否与水蒸气一道蒸出，酚类可分为挥发酚和不挥发酚。挥发酚多指沸点在230℃以下的酚类；通常为一元酚。酚类属原生质毒，属高毒物质。“酚指数”系指在指定条件下与4-氨基安替比林反应生成有色化合物的各种挥发酚类，通常采用蒸馏后4-氨基安替比林直接光度法和氯仿萃取法[3.90,3.91]测定。后法检测限为0.002mg/L，其灵敏度比前法高50倍。高浓度含酚废水的酚指数可

用蒸馏后溴化容量法[3.92]测定。

3.7.9. 有机磷

水体中的有机磷主要来自有机磷农药的污染。通常先将经苯萃取的有机磷在氢气流下高温还原成磷化氢(PH_3)后，再用GC-FPD法[3.13]测定有机磷总量。

3.7.10. 农　药

水中农药主要来自农业施用农药和农药厂废水，它们大都具有毒性，使水质恶化。对于六六六、滴滴涕类等氯代烃农药，通常先用石油醚萃取并以浓硫酸处理后，再用GC-ECD法[3.13,3.93]分离分析；对于乐果、对硫磷和马拉硫磷等有机磷农药，通常采用氯仿萃取GC-FPD法[3.13,3.94]分离分析；对于灭害威、西维因和多菌灵等氨基甲酸酯类农药，通常用HPLC-EC法[3.95]分离分析。

3.7.11. 有机水处理剂

为保证循环冷却水的水质，需向其中加入阻垢剂、缓蚀剂和杀生剂等水处理剂。用作阻垢剂和缓蚀剂的乙二胺四亚甲基二膦酸（EDTMPA）[3.96]和羟基亚乙基二膦酸（HEDPA）[3.97]可用络合滴定法测定；用作阻垢剂的聚丙烯酸和聚马来酸可用比浊法[3.98]测定；用作缓蚀剂的巯基苯并噻唑[3.99]和苯并三氮唑[3.100]可用紫外分光光度法测定；用作杀生剂的二氯酚[3.101]和季铵盐类[3.102]可用有机溶剂萃取分光光度法测定。当有机水处理剂组分或干扰组分较多时，可用高效液相色谱法分离分析。

3.7.12. 表面活性剂

阴离子型和非离子型表面活性物质通常作为表面活性剂用于普通合成洗涤剂产品中，它们的使用造成水体的污染。阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂通常分别采用亚甲蓝分光光度法[3.103]或电位滴定法[3.104]和Dragendorff试剂沉淀后电位滴定法[3.105]加以测定，也可用高效液相色谱法分离测定。前两法操作简便，但选择性较差，如阳离子表面活性剂存在时，要用阳离子交换色谱法分离以除去干扰；后法选择性高，但需用专用仪器。

3.7.13. EPA水中优先检测有机污染物的色谱分析

水中有机污染物的品种和异构体繁多，其挥发性、溶解度、极性和各种理化性质有些非常相似，有些又迥然不同。对于这样的复杂体系，只有具有高分离能力和连续测定能力的现代色谱法及其联用技术才能进行分离分析。高灵敏度和高选择性气相色谱检测器、高分辨率毛细管气相色谱法、兼有高分离能力和高鉴定能力的GC/MS以及适于低挥发性、大分子量或热不稳定性有机化合物分析的高效液相色谱法的发展奠定了美国环境保护局（EPA）水中114种优先检测有机污染物分析方法[3.11]的基础。其类别及分析方法和检测器如下：挥发性卤代烃：GC/OHD，ECD；挥发性芳香烃类：GC/PID；丙烯醛、丙烯腈：GC/FID；酸性物——酚类：GC/FID，ECD；碱性物——联苯胺类：HPLC/EC；亚硝胺类：GC/NPD，TEA；农药及多氯联苯类：GC/ECD；硝基芳烃及异佛尔酮：GC/ECD，FID；多环芳烃类：HPLC/UV，荧光，GC/FID；卤代醚类：GC/OHD；氯代烃类：GC/ECD；2，3，7，8-TCDD：GC/MS；挥发性优先检测污染物：GC/MS；半挥发性优先检测污染物：GC/MS；挥发物：同位素稀释法GC/MS；半挥发性物：同位素稀释法GC/MS。

3.8. 生物分析

3.8.1. 微生物[3.13~3.15]

微生物是肉眼无法看到的微小生物，通常仅由单个细胞组成，细胞一般只有1～2μm大小，其形状可为球形、棒形、钩形或螺旋形。微生物通常用PFU法[3.106]进行检测。

3.8.2. 细菌总数

水中细菌总数系指水中所有细菌数目之和，是判定水体污染程度的标志。其测定方法基于将1mL水样置于营养琼脂培养基中，于37℃培养24h后，用肉眼或放大镜进行平皿菌落计数，从而测得所生长细菌菌落的总数[3.13~3.15]。

3.8.3. 总大肠杆菌

总大肠杆菌系指能在35℃、48h内发酵乳糖产酸产气的、需氧及兼性厌氧的革兰氏阴性无芽胞杆菌，是粪便污染的指示菌。其检测方法有多管发酵法、滤膜法和延迟培养法等[3.13~3.15]。多管发酵法适用于各种水样，但操作繁琐、费时；滤膜法适用于杂质较少的水样，操作简单快速；延迟培养法适用于水样运输的途中不能保证所要求的温度或者采样后不能在允许的时间内进行检验的情况。

3.8.4. 粪便大肠杆菌

存在于温血动物粪便中的粪便大肠杆菌是总大肠杆菌的一部分，它是44.5℃培养温度下仍能生长并发酵乳糖产酸产气的大肠杆菌。可采用多管发酵法、滤膜法和延迟培养法[13~15]加以测定。

3.8.5. 粪便链球菌

粪便链球菌是革兰氏阳性、过氧化氢酶阴性、呈短链状的球菌，可作为粪便污染指示菌。它进入水体后，不再自行繁殖。其测定方法有多管发酵法、滤膜法和倾注平板培养法等[3.13~3.15]。

3.8.6. 沙门氏菌

沙门氏菌属一种病原微生物。污水中的病原微生物浓度是很低的，因此检验时必须先将水样大量浓缩，再进行培养，然后进行划平板试验、生化证实试验和血清学证实试验[3.13,3.15]。由于沙门氏菌属有1700个以上的血清型，再加上分离技术在灵敏度和选择性上的局限性，因此利用任何一种方法所检测到的阴性结果，并不意味所有的沙门氏菌属菌种不存在。

参考文献

[2.1] D. M. 毕晓普著，新民等译，《群论与化学》，21～25页，218～213页，高等教育出版社，北京，1984年。

[2.2] 张青莲主编，周公度编写，《无机化学丛书·无机结构化学》，第11卷，368～376页，科学出版社，北京，1984年。

[2.3] 桐山良一著，周孝棣、胡秀仁译，《结构无机化学》，135～136页，人民教育出版社，北京，1978年。

[2.4] 张青莲主编，姚凤仪编写，《无机化学丛书·氧硫硒分族》，第五卷，77～78页，科学出版社，北京，1990年。

[2.5] Wells, A. F., "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed., pp. 355～362, pp. 653～656, Clarendon Press, Oxford, 1984.

[2.6] Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., pp. 95～96, John wiley & Sons, 1988.

[2.7] Huheeg, J. E., "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", 3rd ed., p. 219, Harper, 1983.

[2.8] 陈静生编著，《水环境化学》，59～61页，高等教育出版社，北京，1987年。

[2.9] 陈静生等编著，《环境地球化学》，60～65页，海洋出版社，北京，1990年。

[2.10] 何燧源、金云云编著，《环境化学》，115～116页，华东化工学院出版社，上海，1989年。

[2.11] Weast, R. C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 70th ed., CRC Press, 1989～1990.

[2.12] Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", 13th ed., McGraw-Hill, 1985.

[2.13] S. E. 莫那汗著，陈甫华等译，戴树桂校，《环境化学》，31～43页，南开大学出版社，天津，1993年。

[2.14] 张青莲、戴安邦主编，《无机化学丛书·配位化学》，第12卷，262～264页，科学出版社，北京，1987年。

[2.15] 汪晋三等编著，《水化学与水污染》，82～84页，中山大学出版社，广州，1990年。

[3.1] 罗庆尧等编著，《分光光度分析》，科学出版社，北京，1992年。

[3.2] 陈国珍等编著，《荧光分析法》，科学出版社，北京，1990年。

[3.3] 谢声洛编著，《离子选择电极分析技术》，化学工业出版社，北京，1985年。

[3.4] 魏继中等编著，《原子吸收光谱分析——理论与实践》，南开大学出版社，天津，1993年。

[3.5] 牟世芬等编著，《离子色谱》，科学出版社，北京，1986年。

[3.6] 陈新坤编著，《电感耦合等离子体光谱法原理和应用》，南开大学出版社，天津，1987年。

[3.7] 李浩春等编著，《气相色谱法》，科学出版社，北京，1993年。

[3.8] 孙传经编著，《毛细管色谱法（CGC/CSFC）》，化学工业出版社，北京，1991年。

[3.9] W. H. 麦克法登著，周自衡等译，《气相色谱-质谱联用技术在有机分析中的应用》，科学出版社，北京，1983年。

[3.10] L. R. 斯奈德等著，高潮等译，《现代液相色谱法导论》，第2版，化学工业出版社，北京，1988年。

[3.11] 美国环境保护局主编，《城市和工业排水中有机化合物的分析方法》，3～4页，中国环境监测总站，1986年。

[3.12] J. Ruzicka 等著，徐淑坤等译，《流动注射分析》，第2版，北京大学出版社，北京，1991年。

[3.13] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编，《水和废水监测分析方法》，第3版，中国环境科学出版社，北京，1989年。

[3.14] 美国公共卫生协会等编，宋仁元等译，《水和废水标准检验法》，第15版，中国建筑工业出版社，北京，1985年。

[3.15] W. Fresenius 等著，张曼平等译，《水质分析》，北京大学出版社，北京，1991年。

[3.16] GB 13195—91.

[3.17] ISO 7888—1985.

[3.18] ISO 7887—1985.

[3.19] GB 13200—91.

[3.20] ISO 7027—1984.

[3.21] GB 11901—89.

[3.22] GB 6920—86.

[3.23] GB 11896—89.

[3.24] ASTM D4327—84.

[3.25] MacCarthy, P. et al., *Anal. Chem.*, **65** (12), 244R (1993).

[3.26] MacCarthy, P. et al., *Anal. Chem.*, **63** (12), 301R (1991).

[3.27] MacCarthy, P. et al., *Anal. Chem.*, **61** (12), 269R (1989).

[3.28] MacCarthy, P. et al., *Anal. Chem.*, **59** (12), 308R (1987).

[3.29] Garbarino, J. R. et al., *Anal. Chem.*, **57** (5), 46R (1985).

[3.30] GB 7484—87.

[3.31] GB 7483—87.

[3.32] GB 7482—87.

[3.33] 日本工业用水协会编，陈履安译，《水质试验法》，修订版，中国环境科学出版社，北京，1990年。
[3.34] Pilipenko, A. T. et al., *Zh. Anal. Khim.*, **38** (8), 1408 (1983).
[3.35] Jones, D. R., *Talanta*, **36** (12), 1243 (1989).
[3.36] ISO 6777—1984.
[3.37] GB 7493—87.
[3.38] Nydahl, F., *Talanta*, **23** (5), 349 (1976).
[3.39] GB 7483—87.
[3.40] Anderson, L., *Anal. Chim. Acta*, **110** (1), 123 (1979).
[3.41] GB 7480—87.
[3.42] ISO 7890/1—1986.
[3.43] ISO 7890/2—1986.
[3.44] GB 11899—89.
[3.45] GB 13196—91.
[3.46] GB 11893—89.
[3.47] ISO 6878/1—1986.
[3.48] Hirai, Y. et al., *Anal. Chim. Acta*, **115** (1～2), 269 (1980).
[3.49] GB 11908—89.
[3.50] Motomizu, S. et al., *Anal. Chim. Acta*, **214** (1～2), 289 (1988).
[3.51] 项培英等，分析测试通报，**6** (1)，15 (1987)。
[3.52] GB 7479—87.
[3.53] GB 7481—87.
[3.54] ISO 6778—1984.
[3.55] GB 7478—87.
[3.56] Filha, M. M. S. et al., *Anal. Chim. Acta*, **261** (1～2), 339 (1992).
[3.57] GB 7476—87.
[3.58] GB 7477—87.
[3.59] GB 11905—89.
[3.60] GB 11911—89.
[3.61] ISO 6332—1982.
[3.62] GB 11906—89.
[3.63] ISO 6333—1986.
[3.64] GB 11900—89.
[3.65] GB 7485—87.
[3.66] GB 7475—87.
[3.67] GB 7470—87.
[3.68] GB 7471—87.
[3.69] GB 7472—87.
[3.70] GB 7474—87.
[3.71] GB 7473—87.
[3.72] GB 13896—92.
[3.73] GB 7467—87.
[3.74] GB 7466—87.
[3.75] GB 11912—89.
[3.76] GB 11910—89.
[3.77] GB 7468—87.
[3.78] GB 7469—87.
[3.79] GB 11902—89.
[3.80] GB 11907—89.
[3.81] GB 11908—89.
[3.82] GB 11909—89.
[3.83] GB 7489—87.
[3.84] GB 11913—89.
[3.85] GB 11914—89.
[3.86] GB 7488—87.
[3.87] GB 13193—91.
[3.88] ISO 5663—1984.
[3.89] GB 13198—91.
[3.90] GB 7490—87.
[3.91] ISO 6439—1984.
[3.92] GB 7491—87.
[3.93] GB 7492—87.
[3.94] GB 13192—91.
[3.95] Anderson, J. L. et al., *Anal. Chem.*, **52**, 2156 (1980).
[3.96] HG 5—1524—85.
[3.97] HG 5—1525—85.
[3.98] GB/T 14421—93.
[3.99] HG 5—1518—85.
[3.100] GB/T 14422—93.
[3.101] HG 5—1516—85.
[3.102] HG 5—1599—85.
[3.103] ISO 7875/1—1984.
[3.104] GB 13199—91.
[3.105] ISO 7875/2—1984.
[3.106] GB 12990—91.

基本参考文献

1.1. 寿孝鹤等，《中华人民共和国资料手册》，1949～1985，社会科学文献出版社，1987年。
1.2. 《中华人民共和国水法》，法律出版社，北京，1988年。
1.3. 拉蒙·伊斯韦托，"世界水资源越来越少"，参考消息，(北京) (1993. 1. 31)。
1.4. 龙荷云，《循环冷却水处理》，江苏科技出版社，1990年。
2.1. Eisenberg, D., Kauzmann, W., "The Structure and Properties of Water", Oxford University Press, London, 1969.
2.2. Stumm, W., Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters", John Wiley & Sons, Inc., 1970.